

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.09.003

## 长江口及近海水环境中新型污染物研究进展\*

黄俊<sup>1</sup> 衣俊<sup>1</sup> 程金平<sup>1,2\*\*</sup>

(1. 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室, 上海, 200062; 2. 香港城市大学深圳研究院, 深圳, 518057)

**摘要** 随着新型污染物分析检测技术进步和人们认识深入,发现许多新型污染物已经在世界范围内对生态系统造成了污染,虽然其在环境中的含量很低,但由于其稳定性、生物富集性和高毒性,给生态环境和人类健康造成巨大威胁.本文主要针对持久性有机污染物、药品及个人护理用品、内分泌干扰物、纳米材料等重要新型污染物,综述了长江口及近海水环境中新型污染物的污染现状,与国内外主要河口海湾地区新型污染物的污染水平进行了比较,并对今后主要研究方向进行了展望,以期为长江口地区开展新型污染物的环境毒理和生态风险评估研究提供参考.

**关键词** 长江口, 新型污染物, 污染水平.

## Emerging contaminants in the Yangtze estuary and adjacent coastal area, China

HUANG Jun<sup>1</sup> YI Jun<sup>1</sup> CHENG Jinping<sup>1,2\*\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai, 200062, China;  
2. City University of Hong Kong Shenzhen Research Institute, Shenzhen, 518057, China)

**Abstract:** With the application of new analysis and detection technologies, our understanding to emerging contaminants and their effects on the ecosystems has improved greatly. These emerging contaminants with persistent, bioaccumulation and high toxicity potential, pose a great concern to environment and human health although currently their concentrations in the environment are still quite low. Here we focus on several types of important emerging contaminants, including persistent organic pollutants, pharmaceuticals and personal care products, endocrine disruptors, and nanomaterials, and summarize their environmental concentration and effects in the estuarine and coastal environment with a special focus on the Yangtze estuary and adjacent coastal area. This review strives to provide a good reference for environmental and ecological risk assessment on emerging contaminants in the Yangtze estuary.

**Keywords:** the Yangtze estuary, emerging contaminants, environmental concentration.

随着长江流域经济社会快速发展、人口急剧增长以及城镇化加速推进,生产生活污水源源不断输入到河口及近海,污水排放量和污染物种类呈逐年增加的趋势,致使长江水质进一步恶化,已影响到沿江城市饮水安全,对河口及邻近海区环境的自然生产力、生物多样性以及生态系统等造成了负面影响.目前,长江口及其邻近海域的环境污染研究主要集中在营养盐、重金属及部分持久性有机污染物如多氯联苯(PCBs)、多环芳烃(PAHs)等<sup>[1-3]</sup>.目前,以新出现的化工产品和药物为代表的新型污染物越来越受到关注.

2013年11月3日收稿.

\* 国家自然科学基金(41101489),广东省自然科学基金(s2012010010847),教育部新世纪优秀人才计划项目(NECT-12-0181),华东师范大学高层次人才经费(79631916),河口海岸学国家重点实验室自主课题(2012RCDW-01)资助.

\*\* 通讯联系人, Tel: 021-62233163; E-mail: jpcheng@sklec.ecnu.edu.cn

新型污染物是指目前确已存在,但尚无环保法律法规予以规定或规定不完善的、危害生活和生态环境的、所有在生产建设或者其他活动中产生的污染物<sup>[4]</sup>,包括药物、个人护理产品、消毒副产物、表面活性剂、增塑剂和工业添加剂等化合物及其降解产物<sup>[5]</sup>.新型污染物区别传统污染物在于,或是新近出现的有毒化工产品,或是之前就有但认识有限的化合物,或是一些化合物的有毒降解转化产物等,它们往往不在监控范围内、有必要通过立法加以限制.由于污水处理系统不能有效地消除这些新型污染物和缺乏监管措施,进入水环境中的新型污染物正威胁城市供水安全乃至影响整个水生生态系统<sup>[6]</sup>.长江口作为一个典型的高度城市化河口,具有海陆过渡区域特有的敏感性与脆弱性<sup>[7]</sup>,其污染问题十分严峻.

一些新型有机污染物在极低的浓度下,就可能对水生生物带来危害.例如,在英国一些河流中发现野生鱼种群雌雄同体发生率高,证实与污水处理厂排放含有雌激素的化学物质有关,这些内分泌干扰物通过影响鱼的生殖发育,可能导致野生种群灭绝<sup>[8]</sup>.其中,内分泌干扰物已被列入英美及欧盟的环境质量标准<sup>[9]</sup>,而我国在相关方面缺乏对新型污染物生态毒理学和环境健康学方面的系统研究,还没有制定相应的水环境质量基准与标准<sup>[10]</sup>.尽管这些污染物在水环境中的含量极低,但它们能产生一些生态毒理效应,如抗性基因污染<sup>[11]</sup>、有机锡导致腹足类性畸变<sup>[12]</sup>等.与传统的持久性有机污染物(如 DDT)相比,新型有机污染物在自然水环境中的持久性和环境行为等方面的研究尚显薄弱,基本局限在废水、淡水及地下水环境,而在河口近岸海洋环境中研究甚少.通过查阅相关文献发现,与我国其他重要河口海湾相比,关于长江口地区新型污染物研究的报道比较少.因此,开展长江口及近海新型污染物的污染状况、环境行为、毒理效应及潜在生态风险研究具有现实的科学意义.

## 1 持久性有机污染物(POPs)

持久性有机污染物(POPs)是一类具有持久性、生物富集性,能通过大气进行长距离迁移,对人和生物具有毒性的有机污染物<sup>[13]</sup>.持久性有机污染物(POPs)包括有机氯杀虫剂(OCPs)、多氯联苯(PCBs)、多溴二苯醚(PBDEs)和多环芳烃(PAHs)等,这些持久性有毒污染物如有机氯杀虫剂、多溴二苯醚、多氯联苯和多环芳烃,已经成为人们日益关注的环境和健康问题<sup>[14]</sup>.另外,一些普遍存在于环境中具有持久性、生物毒性、生物富集性和长距离迁移性的有机污染物,包括石蜡烷烃氯化得到的产品氯化石蜡(Chlorinated paraffins, CPs)、新型阻燃剂六溴环十二烷(HBCD)以及曾广泛用于农业的有机氯化物硫丹等.虽然这些 POPs 有的已经逐步被各个国家禁用,但由于其持久性、生物富集性和环境效应仍是重要的新型污染物.

### 1.1 多氯联苯(PCBs)和有机氯农药(OCPs)

多氯联苯(PCBs)是一类具有两个相联苯环结构的含氯化合物,它分布广泛、具有持久性、生物累积性和强的生态毒性.进入环境中的 PCBs 同系物和异构体的组成会发生缓慢的生物转化、非生物转化和迁移,水域沉积物被认为是水环境中 PCBs 主要归宿之一<sup>[15]</sup>.虽然 PCBs 在水体中一般含量比较低,但 PCBs 易于通过食物链传递和富集,对水生生物有严重的毒害作用,甚至危害人类健康.研究表明 PCBs 对水生生物的生长、发育和生殖具有毒性,多氯联苯对野生鸟类的毒性包括孵化率降低、胚胎畸形、免疫抑制和死亡率增加等<sup>[16]</sup>.虽然 PCBs 已经被禁止生产,但由于其难降解性和亲脂性,可长期蓄积在环境和生物体内.环境中 PCBs 消除的主要途径是光降解、羟自由基氧化脱氯得到低氯代 PCBs, 然后经过缓慢的好氧、厌氧生物降解<sup>[17]</sup>.有机氯农药(OCPs)与多氯联苯(PCBs)都具有环境持久性、远距离迁移性和生物蓄积性等特征,它们易于通过食物链积累,对健康不利影响如致癌、生殖缺陷、神经行为异常、内分泌和免疫毒性,然而大多数的毒理机制还不清楚<sup>[18]</sup>.随着新的毒理效应的发现和致毒机理的揭示,有机氯农药(OCPs)与多氯联苯(PCBs)仍是重要的新型污染物.

刘敏等研究发现长江口滨岸水体悬浮颗粒物中 PCBs 含量为 2.5—51.5  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均值为 13.2  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[19]</sup>;表层沉积物中 PCBs 含量为 0.19—18.95  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均值为 2.70  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ; OCPs 含量为 1.25—36.01  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均值为 8.50  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[20]</sup>.而黄宏等检测到长江表层沉积物中 PCBs 的含量为 18.66—87.31  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均值为 41.65  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,与国内外其他水域表层沉积物中 PCBs 污染状况相比,长江口及东海近岸表层沉积物中 PCBs 污染处于中等水平,存在一定的潜在生态风险<sup>[21]</sup>.Zhang 等调查了长江三角洲被多氯联苯(PCBs)污染的地表水,检测到多氯联苯(PCBs)浓度为 1.23—16.6  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,其中

京杭大运河和长江分别为  $8.84 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $3.36 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , 主要是由三氯联苯、四氯联苯和五氯联苯组成<sup>[22]</sup>. 我国长江三角洲地区 15 个主要城市的 46 个污泥中 PCBs 的含量为  $0\text{—}0.72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 平均值为  $0.076 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 大部分低于  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 仅 2 个样品中 PCBs 含量超过我国农用城市污泥的控制标准 ( $0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ); 污泥中 OCPs 的含量低于  $0.426 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 平均值为  $0.055 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 大部分低于  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[23]</sup>. 说明我国长江三角洲地区城市污泥有机氯农药 (OCPs) 整体污染状况还不显著, 个别地区具有较高的生态风险.

### 1.2 多溴联苯醚 (PBDEs)

多溴联苯醚 (Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是一类重要的溴代阻燃剂, 由于其优异的阻燃性能和低廉的价格, PBDEs 已经愈来愈广泛地添加到工业产品中. 作为一类具有生态风险的有毒持久性有机污染物, 它已经对大气、水体、沉积物和土壤等环境介质及相关生态系统造成了日益严重的污染<sup>[24-25]</sup>. PBDEs 在环境中相当稳定、难降解、高亲脂性和低水溶性, 虽然在水中的含量低, 但易于在沉积物中积累和通过食物链转移, 使处于高营养级的生物受到毒害, 最终对人体健康构成危害. 研究发现 PBDEs 具有内分泌干扰毒性、发育神经毒性和免疫毒性, PBDEs 的毒性效应正受到人们越来越多的关注<sup>[26]</sup>. 含有 PBDEs 的高聚物在燃烧时会产生毒性更强的多溴代二苯并二噁英 (PBDD) 及多溴代二苯并呋喃 (PBDF)<sup>[27]</sup>. 不含有多氯联苯 (PCBs) 和氯苯的合成材料在着火后也会释放二噁英 (PCDD) 和多氯二苯呋喃 (PCDF)<sup>[28]</sup>. 它们都具有较强的致畸、致癌作用, 因此, 需要格外关注污染物及转化产物的存在形态及迁移转化规律. 人和动物暴露于 PBDEs 的主要途径是通过呼吸、表皮接触和食物链传递<sup>[26]</sup>. 已有研究表明, PBDEs 在食物链中具有生物积累和生物放大作用<sup>[29]</sup>, 在水生生态系统中尤为突出<sup>[30-31]</sup>. 进入大气中的 PBDEs 会通过大气干湿沉降作用向水体和土壤中转移动, 从目前发展趋势来看, PBDEs 在环境中的含量呈上升趋势. 虽然 PBDEs 在结构上与 PCBs 具有相似性, 但与多氯联苯 (PCBs) 相比, PBDEs 与气溶胶颗粒的结合能力较强, 在大气中的污染强度也超过 PCBs<sup>[32]</sup>.

河流、湖泊、河口近岸水环境等作为污染物的受纳水体与人类健康关系密切, 因此, 有必要开展这类新型环境污染物在水环境中污染状况的研究. 对珠江、闽江、淮河以及松花江河口地区沉积物样品分析检测<sup>[33]</sup>, PBDEs 和十溴联苯醚 (BDE-209) 含量分别为  $0.35\text{—}14.27 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $0.28\text{—}37.4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其递变规律为: 珠江 > 闽江 > 淮河 > 松花江; 而各河流生活排污沉积物中 PBDEs 和 BDE-209 含量普遍远高于河口地区沉积物, 含量变化范围分别为  $16.64\text{—}160.22 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $37.08\text{—}867.53 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其中最高值均出现在淮河样品中, 这可能与淮河流域工农业生产活动强度有关. 我国长江三角洲河口地区沉积物中 PBDEs 的含量 ( $\text{ND}\text{—}0.55 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[34]</sup>, 低于莱州湾 ( $17.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[35]</sup> 和渤海湾 ( $0.074\text{—}5.24 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[36]</sup>. 与国外比较, 接近日本东京湾水平 ( $0.05\text{—}0.78 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[37]</sup>, 但显著低于美国旧金山河口地区 ( $\text{ND}\text{—}212 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[38]</sup>. 对于排污口沉积物中 BDE-209 的含量, 莱州湾 ( $223.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[35]</sup> 和渤海湾 ( $0.3\text{—}2776.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[36]</sup> 远高于东京湾 ( $0.89\text{—}18 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[37]</sup>; 而土壤样品中  $\Sigma$  PBDEs 和 BDE-209 水平均低于国内外报道, 其原因可能是污水处理能力不足或技术不成熟, 应加强新型污染物消除及污水处理技术研究.

### 1.3 多环芳烃 (PAHs)

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 指两个以上苯环连在一起的化合物, 如萘、蒽等. 多环芳烃 (PAHs) 是一类已被证实具有“三致”作用的碳氢化合物, 广泛存在于大气、水、土壤和生物体中<sup>[39]</sup>. 美国环保局 (EPA) 将 16 种不带支链的 PAHs 列为土壤和水体中优先控制的污染物, 其分别为: 萘 (Nap)、蒽 (Acy)、二氢蒽 (Ace)、芴 (Fl)、菲 (Phe)、蒽 (Ant)、荧蒽 (Flu)、芘 (Pyr)、蒽 (Chr)、苯并 [a] 蒽 (BaA)、苯并 [b] 荧蒽 (BbF)、苯并 [k] 荧蒽 (BkF)、苯并 [a] 芘 (BaP)、茚并 [1,2,3-cd] 芘 (InP)、二苯并 [a,h] 蒽 (DBA)、苯并 [g,h,i] 芘 (BghiP)<sup>[40]</sup>. 氯代多环芳烃 (Cl-PAHs) 是由多环芳烃 (PAHs,  $\geq 3$  环) 上一个或多个氢原子被氯原子取代的芳烃类化合物, 是城市大气中发现的卤代有机污染物中的一类, Cl-PAHs 具有与二噁英相似的毒性作用, 并且在各环境介质中广泛存在, 能够通过食物链蓄积于动植物体内, 对生态环境和人体健康造成潜在的威胁<sup>[41]</sup>. 过去对有机污染的研究多集中于化学需氧量、石油类和挥发酚等含量的控制上, 对难降解的持久性有机物的污染报道较少. 近年来, 关于水体中 PAHs 的含量分布及来源分析已经成为了世界范围内的研究热点, 国内外学者对各地主要河流、湖泊和海湾展开了

广泛的研究.长江三角洲城市污泥中基本都含有 16 种 PAHs 化合物(除个别未检测到),PAHs 的浓度为 8.543—55.807  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为 25.769  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其中 82.9%的样品浓度在 10—40  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [31].2005 年 12 月到 2006 年 5 月连续监测黄浦江表层水体中低环多环芳烃含量,结果表明,萘、芴、菲和蒽的平均浓度分别为 123  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、57.8  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、58.8  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 11.5  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [42].杨建丽等 2007 年对长江口水体 4 种典型多环芳烃类化合物萘、菲、蒽、荧蒽的浓度分析,4 种 PAHs 除蒽外的环境浓度与无影响浓度(PEC/PNEC)比值都小于 1,说明长江口水体中 4 种 PAHs 只有蒽存在一定生态风险[43].庞智勇等 2011 年对长江口水样中 6 种取代芳烃(1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、六氯苯、2,4-二硝基甲苯、1,2,4-三氯苯)浓度分析,除 1,2,4-三氯苯外,其他 5 种取代芳烃的 PEC/PNEC 都小于 1,说明长江口水体中 6 种取代芳烃只有 1,2,4-三氯苯存在一定生态风险,其尚未对长江口生态造成危害[44].珠江广州河段表层沉积物中 PAHs 总量为 4787.5—8665  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均值为 7078  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [45].海口湾表层水体中总 PAHs 平均值为 33.6  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,变化范围为 12.3—108  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,PAHs 组成以 2—4 环为主[46].长江口近岸水体悬浮颗粒物 PAHs 总量为 2278.79—14293.98  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,以 4—6 环 PAHs 为主,2—3 环 PAHs 相对较少[47].与国内主要河口海湾相比,长江口 PAHs 组成差异明显,其污染水平处于中等偏上水平,具有较高的生态风险,应加强监测和管控.

#### 1.4 全氟类化合物(PFCs)

全氟类化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)是一种新型持久性污染物,包括全氟化碳(PFCs)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟辛酸(PFOA)、全氟癸酸(PFDA)等,目前多聚氟化合物以及全氟类化合物已多达数百种.其中,全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(Perfluorooctane sulfonate, PFOS)是应用范围最广的两种全氟化合物.毒理学研究证明,这两类物质具有包括导致神经行为缺陷、生殖发育障碍、器官损伤、代谢紊乱以及各种激素分泌失调等多种症状的毒性[48].全氟辛烷磺酸(PFOS)是一种重要的表面活性剂,也是其他许多全氟化合物的重要前体,由于大量使用,发现全氟辛烷磺酸(PFOS)与全氟羧酸(PFCAs)在淡水和海洋环境中能够通过食物(链)网的生物富集作用,在水生生物各种组织中富集[49-50].目前在许多动物组织和人体中发现了 PFOS,它已经成为一种重要的全球性污染物,它对环境污染的广度和深度超出人们预想.根据世界卫生组织化合物急性毒性分类标准,PFOS 属于中等毒性化合物,其在人和生物体半衰期约为 4 年[51].

全氟类化合物广泛应用于工业生产及人们日常生活,在环境中具有持久性和富集性,并广泛存在于环境和人体组织中,引起了世界各国广泛关注.这些化合物中的一些会降解成环境更为稳定、毒性更强的化合物,例如全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA).通过采集分析珠江支流和长江中游水样,总共检测 14 种全氟化合物,其中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸铵(PFOA)的浓度最高.长江样品中 PFOS 浓度为  $<0.01$ —14  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  低于珠江(0.90—99  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ );而 PFOA 浓度为 2.0—260  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,显著高于珠江(0.85—13  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )[52].全氟化合物(PFCs)在黄浦江沉积物中浓度为 0.25—1.1  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,高于珠江(0.09—0.36  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ),其中 PFOA(0.20—0.64  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )为上海黄浦江沉积物中主要的 PFCs 污染物[53],其浓度高于辽河上游沉积物 PFOA ( $<\text{LOD}$ —0.17  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )[54].而在长江口沉积物中发现最高浓度 PFOS (72.9—536.7  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )[55],显著高于广州珠江沉积物中主要 PFCs 污染物 PFOS 的浓度范围  $<\text{LOD}$ —3.1  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [53],整体浓度与国内报道持平;与国外相比,略低于韩国西海岸河口和沿海地区水和沉积物中浓度 PFOS(0.35—47  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.2—5.8  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )、PFOA(0.54—31  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.2—2.4  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )[56].上述比较说明,长江口水环境中(水和沉积物)全氟类化合物污染水平有种类差异,总体来说 PFOS 和 PFOA 是主要污染物,应加强长期监测和管理.

## 2 药物及个人护理品(PPCPs)

近年来,药物及个人护理品(Pharmaceutical and personal care products, PPCPs)作为一种新型污染物日益受到人们的关注,主要包括抗生素、消炎止痛药、精神类药物、 $\beta$ 受体拮抗剂、合成麝香、调血脂药等各种药物以及化妆护肤品中添加的各种化学物质[57].其中,抗生素是在水环境中广泛存在的一类污染物,近年来,由于其“假”持久性[58]并能引起环境菌群产生耐药性而备受关注.另外,其他一些 PPCPs 也存在“假持续性”现象[59],由于在自然水体中浓度较低,目前研究主要集中在污水处理厂进出水.这类

化学品通过各种途径进入到水体中,由于大量使用和污水处理厂去除率低等因素可能对环境造成潜在生态威胁。

## 2.1 抗生素及抗性基因( ARGs)

抗生素及抗性基因( ARGs)是一类新型的环境污染物,随着抗生素长期大量滥用,微生物通过复杂的环境选择产生抗性基因,对环境造成潜在基因污染,因此抗生素的环境污染与生态毒害问题近年来引起了极大的关注.目前,全球抗生素年产量为 10.2 万吨,美国和欧盟每年仅兽用抗生素的使用量分别达 9000 吨和 5000 吨,我国是最大的抗生素生产消费国,并且滥用抗生素的情况十分严重<sup>[60]</sup>.抗生素通过各种途径进入环境,改变自然生态系统,给人类和野生生物健康造成巨大威胁<sup>[61]</sup>.对珠江三角洲地区 4 个污水处理厂研究发现,最常检测到的抗生素是氧氟沙星、诺氟沙星、其次是红霉素和磺胺甲恶唑.这些化合物在支流和最终废水中浓度范围分别为 10—1978  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和 9—2054  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[62]</sup>.对黄海半封闭海湾、开放海湾海水和淡水(河流、污水处理厂)环境中抗生素检测,主要抗生素有脱水红霉素、磺胺甲恶唑和甲氧苄氨嘧啶,这 3 种抗生素在黄海海水和淡水中检测的浓度分别为  $<0.23\text{—}50.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $<0.25\text{—}663.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[63]</sup>.2009 年 6 月和 12 月沿黄浦江在 19 个抽样点研究 22 种抗生素来源、分布和季节性变化,包括 4 种四环素、3 种氯霉素、2 种大环内酯类、6 种氟喹诺酮类、6 种磺胺类和甲氧苄氨嘧啶,结果表明 19 个采样点都受到抗生素不同程度污染,其平均值为 36.71—313.44  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,呈现冬季水环境中抗生素浓度明显高于夏季的规律<sup>[64]</sup>.

目前,关于长江口等河口近岸水环境中抗生素分析检测的报道较多,而抗性基因残留及生态风险评估的研究相对不足,国外相关研究则比较深入.由于抗性基因( ARGs)可能在生物体长久而持续地传播,即使携带抗性基因( ARGs)的微生物被杀灭或消除,它释放到环境中的 DNA 因受脱氧核糖核酸酶的保护而仍然存在,并最终可能转移给其他细胞<sup>[65]</sup>,因此,抗性基因( ARGs)在环境中的持久性残留、以及菌群间的迁移、转化和传播,比抗生素残留对生态环境的危害更大<sup>[66]</sup>.抗生素和抗性基因的环境行为及其生态毒理效应已成为世界范围亟待解决的重大环境问题之一,同时也是国内外科学工作者的研究热点<sup>[67]</sup>.罗义等首次在流域尺度上揭示了海河抗生素及抗性基因污染特征是以磺胺类抗性基因(*sul*( I ), *sul*( II ))为主,*sul*( I ) 和 *sul*( II ) 在沉积物中的浓度是水中 20—2000 倍<sup>[68]</sup>.在科罗拉多州北部的 Poudre 河沉积物中检出两种四环素抗性基因(*tet*( W ), *tet*( O ))和两种磺胺类抗性基因(*sul*( I ), *sul*( II )),只有磺胺类抗性基因 *sul*( II ) 在水沟里没有检测到,而 2 种四环素抗性基因 *tet*( W ) 和 *tet*( O ) 普遍存在于饮用水和处理的污水,这可能是抗性基因与人之间潜在的传播途径<sup>[69]</sup>.基于上述研究,应重点关注抗性基因在环境中的生态风险、形成机制、传播途径及消除等问题。

## 2.2 其他 PPCPs

消炎止痛药是使用量最大一类非处方药,包括非甾体抗炎药和甾体类抗炎药,其中,非甾体抗炎药由于解热镇痛、抗炎和抗风湿效果明显,广泛用于人畜药物.目前使用量最大的是醋氨酚( Acetaminophen)和乙酰水杨酸( Acetylsalicylic acid),其次为双氯芬酸( Diclofenac)和布洛芬( Ibuprofen),其中萘普生、双氯芬酸、布洛芬、酮洛芬和醋氨酚在 STPs 出水检出较为频繁.精神类药物是一类神经兴奋或抑制的处方药,包括抗抑郁药、镇静安眠药、抗焦虑药和抗精神失常药等,也是一类使用量非常大的药物,常用药品有卡马西平( Carbamazepine)、氟西汀( Fluoxetine)、安定( Diazepam)和舒必利( Sulpiride)等.这些药物广泛存在于 STPs 出水中,其中,卡马西平检出最频繁,最大浓度达 6300  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;此外,氟西汀和安定在 STPs 出水中也经常检出,最大浓度分别是 929  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和 40  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[70]</sup>.周海东等在北京城市综合污水处理厂中检测氯氮平、舒必利、卡马西平和喹硫平浓度水平在 10—100  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间;而在精神病医院污水中氯氮平、舒必利和喹硫平浓度为 2000—10000  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[71]</sup>,说明精神病医院废水是城市污水中精神病药物的主要来源.人工合成麝香是一类香料物质,作为各种化妆品和洗涤用品的添加剂,应用最广泛的是佳乐麝香( Galaxolide)和吐纳麝香( Tonalide).它们广泛存在水环境中,并且在软体动物和鱼类中积累的质量浓度高于环境质量浓度.根据毒性试验,人工合成麝香物质与雌激素受体亲和力低,人工合成麝香物质在脂肪组织、血浆和乳汁中的积累近来也引起学者的重视<sup>[72]</sup>.曾祥英等对苏州河上海市区段 10 个表层沉积物中多环麝香污染水平及分布特点进行了研究,沉积物中多环麝香污染的主要成分为佳乐麝香( HHCB)和吐纳麝香( AHTN).在 10 个沉积物样品中检测出佳乐麝香( HHCB)和吐纳麝

香(AHTN)含量分别为56.88—552.08  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和25.79—117.25  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,与国外河流沉积物污染状况相比,苏州河沉积物中多环麝香污染更为严重<sup>[73]</sup>。另外,紫外防晒剂(UVfilters)、显影剂(X-raycontrastmedia)、利尿剂(Diuretics),以及咖啡因(Caffeine)和三氯生(Triclosan)等也是目前广泛应用的PPCPs。其中,三氯生已经在各种环境中被检测到,含量从纳克每升到几微克每升;由于其高疏水性,能够在生物和人体内尤其是脂肪组织中积累,已经在鱼类和人类样本(尿液、母乳和血清)中发现<sup>[74]</sup>。Lindqvist等<sup>[75]</sup>研究发现布洛芬、萘普生、酪洛芬、双氯芬酸和苯扎贝特等个人药品在河流中的浓度在 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,单个化合物不会对水生环境构成风险,但在污染处理厂(STPs)故障的情况下或未经处理的污水直接排放到河流,其中布洛芬的浓度可能会增加到给水生环境带来风险的水平。

城市污水处理厂(STPs)出水排放是药物及个人护理品(PPCPs)向环境迁移最重要的途径,也是控制PPCPs环境影响的关键,当前PPCPs污染物残留研究主要集中在污水处理厂进出水。由于一般城市污水处理厂大都是以去除有机物及一些营养物质为目标而设计建造的,虽然污水处理厂的活性污泥、曝气等工艺对这些PPCPs污染物去除有一定效果,但其去除能力和效率有限。因此,对于这类新型污染物除了加强分析检测技术、毒理效应和环境风险评估研究外,还应该加强去除降解等污水处理工艺研究,尽可能减少这类污染物进入自然水体。

### 3 内分泌干扰物(EDCs)

内分泌干扰物(Endocrine disrupting chemicals, EDCs),也称为环境激素(Environmental hormone),是一种外源性干扰内分泌系统的化学物质,主要包括烷基酚、双酚A、邻苯二甲酸酯及农药等。它们具有生殖和发育毒性,对神经免疫系统也有影响,生物体通过呼吸、摄入、皮肤接触等各种途径接触暴露,干扰生物体的内分泌活动,甚至引起雄鱼雌化。烷基酚(Alkylphenol, AP)是一类由酚烷基化后产生的化合物,包括壬基酚(Nonylphenol, NP)和辛基酚(Octylphenol, OP)。双酚A(BPA)是苯酚、丙酮的衍生物,作为一种重要的化工原料主要用来生产环氧树脂和聚碳酸酯,也用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、农药等精细化工产品,已经成为一种使用最广泛的内分泌干扰物。研究发现壬基酚(NP)、辛基酚(OP)、壬基酚单聚氧乙烯醚(NP1EO)、辛基酚单聚氧乙烯醚(OP1EO)、双酚A(BPA)都具有毒性和雌激素效应,特别是NP、OP和BPA危害尤其严重<sup>[76-77]</sup>。烷基酚和双酚A是环境中最常见的典型内分泌干扰物,通过各种途径进入水环境中成为环境雌激素,正威胁着生态平衡和人及水生生物健康。

黄卫国等对烟台、青岛近岸表层海水中内分泌干扰物进行研究,结果显示NP和NP1EO是最主要的污染物,海湾中污染物浓度最高的区域是河口和港口,与国内其他海湾区域相比,处于中等污染水平<sup>[78]</sup>。胶州湾水体中壬基酚(NP)和双酚A(BPA)浓度范围分别为3.6—219.8  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和1.5—18.1  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;沉积物中NP和BPA浓度范围分别为7.1—76.9  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$ 和1.8—3.5  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$ ,明显高于渤海海域沉积物中NP(3.16—13.6  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$ )和BPA(ND—1.44  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$ )含量,说明陆源输入是NP和BPA的主要来源<sup>[79]</sup>。夏季海河表层水中溶解态的壬基酚(NP)和辛基酚(OP)的浓度分别为160—429  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和18—56  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;渤海湾中NP和OP的浓度分别为33—132  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和ND—14  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其中污水排放是其主要来源<sup>[80]</sup>。2006年傅明珠等对长江口及其临近海域壬基酚(NP)研究,结果表明NP在表层水、悬浮物和表层沉积物中的浓度分别为14.09—173.09  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、7.35—72.02  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 及0.73—11.45  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$ <sup>[81]</sup>。边海燕研究显示长江口表层沉积物中NP和BPA含量分别为1.56—35.8  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$ 和0.72—13.2  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$ <sup>[79]</sup>。珠江口表层水BPA为1.17—3.92  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值为2.06  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,目前珠江口地区表层水中BPA生态风险较高<sup>[82]</sup>。基于上述研究,与国内主要河口海湾地区相比较,长江口水域水体中壬基酚浓度已达到中等污染水平,存在一定生态风险。

### 4 纳米材料(Nanomaterial)

纳米材料(Nanomaterial)是指在三维尺度上至少有一维尺度在1—100 nm大小的物质<sup>[83]</sup>。纳米技术使物质在纳米尺度具有许多宏观物体所不具备的新异物理、化学特性,表现出强烈的表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应和量子尺寸效应。随着纳米技术进步,人工纳米材料主要集中在金属及金属氧化物(如纳米银、纳米金、纳米 $\text{TiO}_2$ 、纳米NiO等)、碳纳米材料以及半导体量子点等,这些材料越来越多

地用于商业用途,如涂料、催化剂、半导体、化妆品、微电子和药物载体等<sup>[84]</sup>.由于纳米材料对环境的影响仍有许多未知,其安全性问题正引起世界范围重点关注<sup>[85]</sup>.

纳米材料可以通过多种途径进入自然环境(水体、大气、土壤)而产生多种环境行为,进而引起生物的毒性效应,其生态影响不可忽视<sup>[86]</sup>.在自然环境中相关金属离子能够通过多种方式合成纳米材料,有报道环境水体(如河水)中的溶解性有机质(DOM)可在光照下将 Ag(I)与 Au(III)还原为零价纳米银与纳米金<sup>[87]</sup>.纳米材料的水环境行为主要有团聚作用、生物积蓄、吸附作用、与有机质的相互作用、水环境微界面行为等<sup>[88]</sup>,而且每种行为又极其复杂,可能与其他污染物发生耦合作用.纳米材料可能在其生命周期(生产、贮存、运输、消费、处置或回收再生产)中泄漏进入水体<sup>[89]</sup>,造成水环境和沉积物的污染,进而对水生生物产生污染胁迫,甚至可能通过食物链传递对人类和野生生物健康产生潜在危害<sup>[90]</sup>.当前,纳米材料在环境中的检测还有待方法进步优化,其在水环境中的行为和影响,只能通过复杂的暴露模型加以预测.

目前,关于纳米材料毒理学的研究还刚处于起步阶段,仍有众多未知的安全隐患和不可预期的生态风险,研究较多的纳米材料主要有纳米银、碳纳米管、纳米 TiO<sub>2</sub>、富勒烯(C<sub>60</sub>)等<sup>[91]</sup>.纳米材料毒性实验大多在实验室条件下,以细胞、细菌、藻类、鱼类等模式生物或材料为暴露对象研究其毒理效应和机理.纳米银由于优越的抗菌特性,广泛应用于生产、生活的各个方面,释放到环境中的纳米银会被氧化释放出同样持久有毒的银离子<sup>[92]</sup>.氯离子(Cl<sup>-</sup>)是一个广泛存在与水环境中的阴离子配体,纳米银的溶解动力学强烈依赖 Cl/Ag 比率,由于氯离子的存在可以干扰纳米银在水环境中最终产物的形式,Levard 等实验结果表明 AgNPs 对大肠杆菌的毒性是由溶解 Ag<sup>+</sup>的离子效应决定的,而不是 AgNPs 的纳米效应<sup>[93]</sup>.Oukarroum 等以浮萍为对象研究了银纳米粒子(AgNPs)对水生植物生长和细胞生存能力的毒性效应,纳米银诱导植物产生氧化应激,抑制效应依赖于纳米银浓度,并随着浓度增加,活性氧在植物细胞中累积<sup>[94]</sup>.关于纳米银的抗菌活性和细胞毒性的研究报道很多,但纳米银的致毒分子作用机制并不十分清楚.Wang 等<sup>[95]</sup>研究证实纳米银可通过“木马”效应被带入细胞,细胞内同时存在纳米颗粒和银离子,纳米银可直接与 RNA 聚合酶结合,主要通过“颗粒效应”诱导抑制 RNA 聚合酶活性.纳米 TiO<sub>2</sub>和纳米 ZnO 对斑马鱼的急性毒性实验表明随着纳米浓度增加毒性增加,呈现剂量效应关系;能够引起斑马鱼产生氧化应激和组织损伤<sup>[96]</sup>.纳米 ZnO 和纳米 TiO<sub>2</sub>对藻类生长的毒性较强,可能与它们具有良好的光敏性有关;而纳米 ZnO 的毒性强于纳米 TiO<sub>2</sub>,可能是由于纳米 ZnO 可以溶出锌离子<sup>[97]</sup>.Fraser 等通过比较单壁碳纳米管和富勒烯(C<sub>60</sub>)两种人工碳纳米材料对虹鳟鱼的毒性,探讨碳纳米材料形状对毒性的影响,实验结果表明没有观察到明显的毒性差异<sup>[98]</sup>.基于上述认识,今后不但要深入开展纳米材料的毒理机制研究,还应加强自然环境中人工纳米材料分析检测技术、环境行为及生态风险评估研究.

## 5 其他新型污染物

随着经济社会发展和科技进步,各种新型化合物层出不穷,许多化合物在大量生产应用前缺乏严格长期的生态风险评估,在人们意识到这种化合物及其代谢产物存在巨大生态风险时,它们已经对生态系统和人类健康造成负面效应.人们对这些新型污染物知之甚少,主要集中在实验室研究,包括消毒副产物、防污涂料、工业添加剂等.由于河口海岸环境是人类活动密集区,它们与人类和野生动物健康关系密切,开展污染物迁移转化等复杂环境行为、生态毒理效应及风险评估等方面的研究是今后一个重要发展方向.

### 5.1 消毒副产物(DBPs)

饮水消毒副产物(DBPs)特别是氯化消毒副产物(CDBPs)在水环境中虽然浓度不高,但大多具有致癌或致突变性.目前已检测到的 CDBPs 多达数百种,包括三卤甲烷(THMs)、亚硝胺(以亚硝基二甲胺为代表,简称 NDMA)、卤乙酸(HAAs)、卤代乙腈(HANs)和卤代硝基甲烷(HNMs)等,其中 THMs 和 HAAs 两者含量之和可占全部 CDBPs 的 80%以上.研究表明,THMs 主要是通过非遗传毒性诱导动物长出肿瘤.为了减少饮用水氯化消毒过程中 THMs 和 HAAs 等副产物的生成,许多供水企业开始尝试取代氯消毒的方法,如采用臭氧消毒、二氧化氯或氯胺作为氯的替代消毒剂,应用臭氧和紫外线联用消毒方法导致饮用水中消毒副产物成分谱发生改变,产生了一些新的 DBPs,主要是溴化和碘化消毒副产物.有研究

数据表明溴化消毒副产物比其氯化同系物的细胞毒性、遗传毒性强,而碘化 DBPs 比溴化同系物的毒性更强<sup>[99]</sup>。由于消毒副产物(DBPs)与人类健康关系密切,其毒理效应和致毒机理是当前备受关注的研究课题。

## 5.2 防污涂料及添加剂

有机锡化合物是港口码头设施、船舶防污油漆重要的添加剂,用于防止海洋生物在船体附着生长,主要包括三丁基锡(TBT)、三苯基锡(TPhT)、一甲基氯化锡( $\text{CH}_3\text{SnCl}_3$ )和二甲基氯化锡( $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ )<sup>[100]</sup>。三丁基锡(Tributyltin, TBT)的降解产物二丁基锡(Divutyltin, DBT)和一丁基锡(Monobutyltin, MBT)在港口码头等水环境中的浓度高达几十乃至上百  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,超过美国残留标准( $0.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )数倍,而水生生物对有机锡的生物富集能力高达上百倍<sup>[101]</sup>。因此,TBT可能通过食物链的生物放大作用逐级传递给高等动物,最终危害到人类健康,随着航运的快速发展,这种危害将愈发明显<sup>[102]</sup>。

苯并三唑类紫外线吸收剂(BZTs)是塑料添加剂中非常重要的一类人工合成化合物,因为较大的年生产量( $454\text{—}4540\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ ),以及在建筑材料和油漆等产品中的广泛使用而逐渐引起环境科学研究的关注。对全国 17 个地区生活污水处理厂的 64 个污泥样品的监测,发现多种 BZTs(UV-P、UV-329、UV-234、UV-326、UV-328 等)含量较高,该类化合物具有水系迁移和通过食物链富集等复杂环境行为,毒理学数据也显示该类化合物具有一定的急性和重复剂量毒理效应<sup>[103]</sup>。目前,关于这类化合物在河口水环境中的环境行为和污染现状的报道很少,有必要对这类污染物进行前瞻性研究,防范于未然。

## 6 研究展望

随着经济社会发展、技术进步和人们对各种污染物研究的不断深入,会有越来越多的新型污染物加入到斯德哥尔摩公约受控范围,而加以限制或禁止。2009 年 5 月瑞士日内瓦举行的斯德哥尔摩公约缔约方大会第四届会议(COP-4)决定将全氟辛基磺酸及其盐类、全氟辛基磺酰氟、商用五溴和八溴联苯醚、开蓬、林丹、五氯苯、 $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、六溴联苯等 9 种化学物质新增列入公约附件 A、B 或 C 的受控范围。目前,相关领域专家正在进行包括短链氯化石蜡(Short chain chlorinated paraffins, SCCPs)、硫丹(Endosulfans)及六溴环十二烷(Hexabromocyclododecanes, HBCDs)等化学品的评估以决定是否在下次会上讨论并最终进入受控名单<sup>[104]</sup>。在这样的背景下,中国作为发展中国家就需要对工农业活动频繁的重点地区加强污染物水平监测,合理调控经济发展和环境保护之间的关系。随着公约新增持久性有机污染物审查工作的进展,我国正面临履约及削减控制 POPs 的巨大挑战。

在经济全球化和气候变化的大背景下,流域-河口-海湾环境的脆弱性问题日渐凸显,如何通过加强国际、区域合作深入研究这些污染物对区域水环境乃至全球生态环境的影响,进而有效控制水环境污染状况,成为流域-河口-海湾环境亟待解决的重要课题。今后,要对我国重要河口海湾开展大尺度长时间污染物环境监测研究,通过信息网络建设,实现重点污染物季节和年际间动态监测,运用污染趋势分布图直观反映我国河口海岸的污染现状;加强新型污染物分析检测技术研究和快速检测方法的开发,为环境污染分析检测和公众健康服务;深入开展河口近海水环境中新型污染物分子标志物研究,建立有毒有害污染物预警系统;加强新型污染物迁移、转化、富集等环境行为研究,追溯污染源头进而加以控制。长江流域尤其河口及近海地区开展新型污染物污染监测和研究,不仅有助于河口海岸地区生态系统保护和污染物生态风险评估,还为我国环境安全和履行国际公约提供数据和技术支持。

## 参 考 文 献

- [1] 魏春花,曾文炉,周启星,等. 荧光定量 PCR 技术在环境领域的应用[J]. 中国环境监测, 2012, 28(4): 48-53
- [2] 何松琴,宋金明,李学刚,等. 长江口及邻近海域夏季表层沉积物中重金属等的分布,来源与沉积物环境质量[J]. 海洋科学, 2011, 35(5): 4-9
- [3] 赵晓莉,朱伟. 长三角部分城市污泥 PAHs 质量分数及特征分析[J]. 环境科学研究, 2010, 23(9): 1175-1179
- [4] Field J A, Johnson C A, Rose J B. What is "emerging"? [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(23): 7105-7105
- [5] Petrov $\acute{e}$  M, Gonzalez S, Barcel $\acute{o}$  D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(10): 685-696

- [ 6 ] Bolong N, Ismail A, Salim M R, et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal[J]. *Desalination*, 2009, 239(1): 229-246
- [ 7 ] 范学忠, 袁琳, 戴晓燕, 等. 海岸带综合管理及其研究进展[J]. *生态学报*, 2010, 30(10): 2756-2765
- [ 8 ] Jobling S, Nolan M, Tyler C R, et al. Widespread sexual disruption in wild fish[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(17): 2498-2506
- [ 9 ] Matthiessen P, Johnson I. Implications of research on endocrine disruption for the environmental risk assessment, regulation and monitoring of chemicals in the European Union[J]. *Environmental pollution*, 2007, 146(1): 9-18
- [ 10 ] 孟伟, 刘征涛, 张楠, 等. 流域水质目标管理技术研究( II)—水环境基准, 标准与总量控制[J]. *环境科学研究*, 2008, 21(1): 1-8
- [ 11 ] Ji X, Shen Q, Liu F, et al. Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai; China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235: 178-185
- [ 12 ] Bettin C, Oehlmann J, Stroben E. TBT-induced imposex in marine neogastropods is mediated by an increasing androgen level [ J ]. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 1996, 50(3): 299-317
- [ 13 ] Vallack H W, Bakker D J, Brandt I, et al. Controlling persistent organic pollutants-what next? [ J ]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 1998, 6(3): 143-175
- [ 14 ] Zhang L, Zhang T, Dong L, et al. Assessment of halogenated POPs and PAHs in three cities in the Yangtze River Delta using high-volume samplers[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 454: 619-626
- [ 15 ] 李秀丽, 赖子尼, 穆三姐, 等. 珠江入海口表层沉积物中多氯联苯残留与风险评价[J]. *生态环境学报*, 2013, 22(1): 135-140
- [ 16 ] Su H, Wu F, Zhang R, et al. Toxicity reference values for protecting aquatic birds in china from the effects of polychlorinated biphenyls// *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology volume[M]*. Springer International Publishing, 2014: 59-82
- [ 17 ] 刘静, 崔兆杰, 许宏宇. 土壤和沉积物中多氯联苯(PCBs)的环境行为研究进展[J]. *山东大学学报: 工学版*, 2006, 36(5): 94-98
- [ 18 ] Mrema E J, Rubino F M, Brambilla G, et al. Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity[J]. *Toxicology*, 2013, 307: 74-88
- [ 19 ] 程书波, 刘敏, 刘华林, 等. 长江口滨岸水体悬浮颗粒物中 PCBs 分布特征[J]. *环境科学*, 2006, 27(1): 110-114
- [ 20 ] 杨毅, 刘敏, 许世远, 等. 长江口滩涂表层沉积物中 PCBs 和 OCPs 的分布[J]. *中国环境科学*, 2003, 23(2): 215-219
- [ 21 ] 黄宏, 尹方, 吴莹, 等. 长江口表层沉积物中多氯联苯残留和风险评价[J]. *同济大学学报: 自然科学版*, 2011, 39(10): 1500-1505
- [ 22 ] Zhang L, Shi S, Dong L, et al. Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the surface water of the Yangtze River Delta, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(3): 399-405
- [ 23 ] 申荣艳, 骆永明, 章钢娅, 等. 长江三角洲地区城市污泥中多氯联苯和有机氯农药含量与组分研究[J]. *土壤*, 2006, 38(5): 539-546
- [ 24 ] 张利飞, 黄业茹, 董亮. 多溴联苯醚在中国的污染现状研究进展[J]. *环境化学*, 2010, 29(5): 787-795
- [ 25 ] 颜世帅, 徐海明, 秦占芬. 多溴二苯醚毒理学研究进展及展望[J]. *生态毒理学报*, 2010, 5(5): 609-617
- [ 26 ] 万斌, 郭良宏. 多溴联苯醚的环境毒理学研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 30(1): 143-152
- [ 27 ] Choi J W, Onodera J, Kitamura K, et al. Modified clean-up for PBDD, PBDF and PBDE with an active carbon column-its application to sediments[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(6): 637-643
- [ 28 ] Deutsch D G, Goldfarb TD. PCDD/PCDF contamination following a plastics fire in a university lecture hall building[J]. *Chemosphere*, 1988, 17(12): 2423-2431
- [ 29 ] 孟范平, 于腾. 多溴联苯醚在海洋生物中的富集及毒性效应评述[J]. *热带海洋学报*, 2010, 29(5): 1-9
- [ 30 ] Lindström G, Wingfors H, Dam M, et al. Identification of 19 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in long-finned pilot whale (*Globicephala melas*) from the Atlantic[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, 36(3): 355-363
- [ 31 ] Darnerud P O, Eriksen G S, Jóhannesson T, et al. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2001, 109(Suppl 1): 49
- [ 32 ] Ter Schure A F, Larsson P, Agrell C, et al. Atmospheric transport of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls to the Baltic Sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(5): 1282-1287
- [ 33 ] 袁国礼, 刘晨. 中国主要河流生活排污沉积物与河口沉积物中多溴联苯醚分布特征及转化研究[J]. *中国科技论文在线*, 2011: 1-8
- [ 34 ] Chen S J, Gao X J, Mai B X, et al. Polybrominated diphenyl ethers in surface sediments of the Yangtze River Delta: Levels, distribution and potential hydrodynamic influence[J]. *Environmental pollution*, 2006, 144(3): 951-957
- [ 35 ] Jin J, Liu W, 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
- [ 36 ] Zhao X, Zheng B, Qin Y, et al. Grain size effect on PBDE and PCB concentrations in sediments from the intertidal zone of Bohai Bay, China[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(8): 1022-1026
- [ 37 ] Minh N H, Isobe T, Ueno D, et al. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes

- in sediment core from Tokyo Bay, Japan[J]. *Environmental pollution*, 2007, 148(2): 409-417
- [38] Oros D R, Hoover D, Rodigari F, et al. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and bivalves from the San Francisco Estuary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(1): 33-41
- [39] 赵文昌, 程金平, 谢海贇, 等. 环境中多环芳烃(PAHs)的来源与监测分析方法[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(3): 105-107
- [40] Yan J, Wang L, Fu P P, et al. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list[J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2004, 557(1): 99-108
- [41] 吴明红, 李刚, 马静, 等. 新型有机污染物氯代多环芳烃的研究进展[J]. *自然杂志*, 2010, 32(4): 217-223
- [42] 唐银健, 陈玲, 李竺, 等. 黄浦江表层水体中低环多环芳烃的分布特征[J]. *环境科学与技术*, 2007, 30: 1-4
- [43] 杨建丽, 刘征涛, 冯流, 等. 长江口水体中 PAHs 的基本生态风险特征[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(7): 784-787
- [44] 庞智勇, 冯流, 周俊丽, 等. 长江口水体中取代芳烃类污染物的生态风险评价[J]. *环境化学*, 2011, 30(2): 430-434
- [45] 杜娟, 吴宏海, 袁敏, 等. 珠江水体表层沉积物中 PAHs 的含量与来源研究[J]. *生态环境学报*, 2010, 19: 766-770
- [46] 张先勇, 王轶, 杨宝, 等. 海口湾水体中多环芳烃(PAHs)浓度及来源研究[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35: 102-105
- [47] 欧冬妮, 刘敏, 许世远, 等. 长江口近岸水体悬浮颗粒物多环芳烃分布与来源辨析[J]. *环境科学*, 2008, 29: 2392-2398
- [48] 冯盘. 食品接触材料中全氟辛酸和全氟辛烷磺酰基化合物的检测和溶出迁移规律研究[D]. 杭州: 浙江大学硕士论文, 2011
- [49] Houde M, De Silva A O, Muir D C, et al. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: An updated review: PFCs in aquatic biota[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 7962-7973
- [50] Kannan K, Tao L, Sinclair E, et al. Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lakes food chain [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, 48(4): 559-566
- [51] 郭睿, 蔡亚歧, 江桂斌, 等. 全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)的污染现状与研究趋势[J]. *化学进展*, 2006, 18: 808-813
- [52] So M, Miyake Y, Yeung W, et al. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(11): 2085-2095
- [53] Bao J, Liu W, Liu L, et al. Perfluorinated compounds in urban river sediments from Guangzhou and Shanghai of China[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(2): 123-130
- [54] Bao J, Jin Y, Liu W, et al. Perfluorinated compounds in sediments from the Daliao River system of northeast China[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(5): 652-657
- [55] Pan G, You C. Sediment-water distribution of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Yangtze River Estuary[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1363-1367
- [56] Naile J E, Khim J S, Hong S, et al. Distributions and bioconcentration characteristics of perfluorinated compounds in environmental samples collected from the west coast of Korea[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 387-394
- [57] 郑少奎, 李晓锋. 城市污水处理厂出水中的药品和个人护理品[J]. *环境科学*, 2013, 34(8): 3316-3326
- [58] Brain R A, Wilson C J, Johnson D J, et al. Effects of a mixture of tetracyclines to *Lemna gibba* and *Myriophyllum sibiricum* evaluated in aquatic microcosms[J]. *Environmental pollution*, 2005, 138(3): 425-442
- [59] Ternes T A, Meisenheimer M, McDowell D, et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(17): 3855-3863
- [60] 张学政, 李唯, 李艳霞, 等. 抗生素环境行为及特征研究进展[C]. 持久性有机污染物论坛 2008 暨第三届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集, 2008:107-109
- [61] Martínez J L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 365-367
- [62] Xu W, Zhang G, Li X, et al. Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China[J]. *Water Research*, 2007, 41(19): 4526-4534
- [63] Zhang R, Tang J, Li J, et al. Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 450: 197-204
- [64] Jiang L, Hu X, Yin D, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(6): 822-828
- [65] Zhang X X, Zhang T, Fang H H. Antibiotic resistance genes in water environment[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009, 82(3): 397-414
- [66] 邹世春, 朱春敬, 贺竹梅, 等. 北江河水中抗生素抗性基因污染初步研究[J]. *生态毒理学报*, 2009, 4: 655-660
- [67] 董璐玺, 谢秀杰, 周启星, 等. 新型环境污染抗生素的分子生态毒理研究进展[J]. *生态学杂志*, 2010, 29: 2042-2048
- [68] 罗义, 张宏杰, 徐琳. 天津海河流域抗生素抗性基因污染[C]. 第六届全国环境化学大会暨环境科学仪器与分析仪器展览会摘要集, 2011
- [69] Pruden A, Pei R, Storteboom H, et al. Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: Studies in Northern Colorado [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7445-7450
- [70] 郑少奎, 李晓锋. 城市污水处理厂出水中的药品和个人护理品[J]. *环境科学*, 2013, 34(8): 3316-3326
- [71] 周海东, 黄霞, 文湘华. 城市污水中有关新型微污染物 PPCPs 归趋研究的进展[J]. *环境工程学报*, 2008, 1(12): 1-9
- [72] 胡洪营, 王超, 郭美婷. 药品和个人护理用品(PPCPs)对环境的污染现状与研究进展[J]. *生态环境*, 2005, 14(6): 947-952

- [73] 曾祥英, 张晓岚, 钱光人, 等. 苏州河沉积物中多环麝香分布特点的初步研究[J]. 环境科学学报, 2008, 28(1): 180-184
- [74] Bedoux G, Roig B, Thomas O, et al. Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19(4): 1044-1065
- [75] Lindqvist N, Tuhkanen T, Kronberg L. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters[J]. Water Research, 2005, 39(11): 2219-2228
- [76] 杨颖, 黄国兰, 孙红文. 烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚的环境行为[J]. 安全与环境学报, 2005, 5: 38-43
- [77] 邱志群, 舒为群, 曹佳. 我国水中有机物及部分持久性有机物污染现状[J]. 癌变. 畸变. 突变, 2007, 19(3): 188-193
- [78] 黄卫国, 唐建辉, 陈颖军, 等. 山东半岛典型海湾中烷基酚及双酚 A 的分布特征[J]. 海洋环境科学, 2012;31:358-363
- [79] 边海燕. 河口近海环境中烷基酚的分布特征与潜在生态风险评估[D]. 青岛: 中国海洋大学硕士学位论文, 2010
- [80] 沈钢, 张祖麟, 余刚, 等. 夏季海河与渤海湾中壬基酚和辛基酚污染的状况[J]. 中国环境科学, 2005, 25(6): 733-736
- [81] 傅明珠, 李正炎, 王波. 夏季长江口及其临近海域不同环境介质中壬基酚的分布特征[J]. 海洋环境科学, 2008, 27: 561-565
- [82] 董军, 李向丽, 梁锐杰. 珠江口地区水体中双酚 A 污染及其与环境因子的关系[J]. 生态与农村环境学报, 2009, 25: 94-97
- [83] Gitipour A, El Badawy A, Arambewela M, et al. The impact of silver nanoparticles on the composting of municipal solid waste [J]. Environmental Science & Technology 2013, 47(24): 14385-14393
- [84] Nel A, Xia T, Mädler L, et al. Toxic potential of materials at the nanolevel[J]. Science 2006, 311(5761): 622-627
- [85] Wiesner M R, Lowry G V, Alvarez P, et al. Assessing the risks of manufactured nanomaterials[J]. Environmental Science & Technology 2006, 40(14): 4336-4345
- [86] Castro L, Blázquez M L, Muñoz J A, et al. Biological synthesis of metallic nanoparticles using algae[J]. IET Nanobiotechnology, 2013, 7(3): 109-116
- [87] Yin Y, Liu J, Jiang G. Sunlight-induced reduction of ionic Ag and Au to metallic nanoparticles by dissolved organic matter[J]. ACS nano, 2012, 6(9): 7910-7919
- [88] 章军, 杨军, 朱心强. 纳米材料的环境和生态毒理学研究进展[J]. 生态毒理学报, 2006, 1(4): 350-356
- [89] Benn T M, Westerhoff P. Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics[J]. Environmental Science & Technology 2008, 42(11): 4133-4139
- [90] Rico C M, Majumdar S, Duarte-Gardea M, et al. Interaction of nanoparticles with edible plants and their possible implications in the food chain[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2011, 59(8): 3485-3498
- [91] Dobias J, Bernier-Latmani R. Silver release from silver nanoparticles in natural waters[J]. Environmental Science & Technology 2013, 47(9): 4140-4146
- [92] Fabrega J, Luoma S N, Tyler C R, et al. Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment[J]. Environment International 2011, 37(2): 517-531
- [93] Levard, Mitra S, Yang T, et al. Effect of chloride on the dissolution rate of silver nanoparticles and toxicity to *E. coli* [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11): 5738-5745
- [94] Oukarroum A, Barhoumi L, Pirastru L, et al. Silver nanoparticle toxicity effect on growth and cellular viability of the aquatic plant *Lemna gibba* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, 32(4): 902-907
- [95] Wang Z, Liu S, Ma J, et al. Silver nanoparticles induced RNA polymerase-silver binding and RNA transcription inhibition in erythroid progenitor cells[J]. ACS nano, 2013, 7(5): 4171-4186
- [96] Xiong D, Fang T, Yu L, et al. Effects of nano-scale TiO<sub>2</sub>, ZnO and their bulk counterparts on zebrafish: Acute toxicity, oxidative stress and oxidative damage[J]. Science of the total environment, 2011, 409(8): 1444-1452
- [97] 张宁, 金星龙, 李晓, 等. 人工纳米材料对藻类的毒性效应研究进展[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(10): 6000-6003
- [98] Frase R T W K, Reinardy H C, Shaw B J, et al. Dietary toxicity of single-walled carbon nanotubes and fullerenes (C<sub>60</sub>) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Nanotoxicology, 2011, 5(1): 98-108
- [99] 杨红莲, 裘著革, 闫峻, 等. 新型污染物的生态效应和潜在健康影响研究进展[C]. 中国毒理学会环境与生态毒理专业委员会成立大会会议论文集, 2008
- [100] Handy R D. FSBI briefing paper: Nanotechnology in fisheries and aquaculture[J]. Fisheries Society of the British Isles, 2012
- [101] 江桂斌, 刘稷燕, 周群芳, 等. 我国部分内陆水域有机锡污染现状初探[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5): 636-638
- [102] 刘子宏, 王翔, 贾光. 纳米材料在环境领域的应用及其负面效应[J]. 国外医学卫生学分册, 2006, 33(5): 310-315
- [103] 王亚韡, 王宝盛, 傅建捷, 等. 新型有机污染物研究进展[J]. 化学通报 2013, 76(1): 3-14
- [104] 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