

持久性有机污染物 在纳木错环境多介质中的 迁移与归趋

Multimedia Transfer and Fate of
Persistent Organic Pollutants in
Nam Co Lake, Tibetan Plateau

任 娇 / 著



第十卷

中国环境出版集团

持久性有机污染物在纳木错环境 多介质中的迁移与归趋

任 娇 著

中国环境出版集团·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

持久性有机污染物在纳木错环境多介质中的迁移与归趋/
任娇著.—北京: 中国环境出版集团, 2019.6

ISBN 978-7-5111-4034-0

I. ①持… II. ①任… III. ①持久性—水污染—有
机污染物—研究 IV. ①X52

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 137232 号

出版人 武德凯
责任编辑 陈雪云
责任校对 任 丽
封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版集团
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67112735 (第一分社)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2019 年 6 月第 1 版
印 次 2019 年 6 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 9
字 数 140 千字
定 价 55.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前 言

持久性有机污染物 (POPs) 是一类具有半挥发性、持久性和高毒性的全球污染物。温度影响下的气—地交换过程驱动着 POPs 的全球循环。青藏高原被称为世界“第三极”，海拔高、气候寒冷，而且毗邻污染严重的南亚地区，因此很可能成为 POPs 全球迁移中的“冷富集区”。目前，青藏高原 POPs 的研究主要集中于大气、土壤、草地和森林等陆地生态系统，而水体 POPs 的研究相对缺乏，高原水体在 POPs 区域循环中的作用仍不明确。

本书选取青藏高原的大湖——纳木错作为研究对象，开展了 POPs 的多介质观测与模拟研究。首先，通过大气和湖水的协同观测，探讨不同 POPs 在气—水界面的交换过程。同时，运用环境多介质逸度模型对 POPs 的迁移和归趋进行模拟，量化各介质在 POPs 存储中的作用。在此基础上，采集“浮游生物—无脊椎动物—鱼”的水生食物链样品，揭示了 POPs 在高山湖泊生物中的富集特征与机制。取得的主要研究成果如下：

(1) 明确了纳木错大气和湖水中有机氯农药 (OCPs) 和多氯联苯 (PCBs) 的浓度水平、来源及气—水交换过程。纳木错大气中 HCB、HCHs、DDTs 和 PCBs 的浓度分别为 20 pg/m^3 、 6.9 pg/m^3 、 7.9 pg/m^3 和 2.5 pg/m^3 。湖水以 HCHs 为主，而 DDTs 和高氯 PCBs 的浓度大多小于 1 pg/L ，该浓度水平与世界上的偏远大洋相当。大气中 HCHs 和 DDTs 的浓度在季风期高于非季风期，该季节变化特征与印度季风的变化同步；比较大气和湖水中 α -HCH 的手性特征，发现二者并不一致。这说明，本地挥发的贡献较小而长距离大气传输是 OCPs 的主要来源。气—水交换的观测结果显示，HCHs 的逸度商 (f_w/f_a) 低于 0.5，以大气向湖泊的净沉降为主，输入通量约为 1.9 kg/a 。

(2) 全面认识了纳木错多环芳烃 (PAHs) 的浓度水平和大气过程。大气 PAHs 的浓度为 2.2 ng/m^3 , 与北极浓度水平相当; 湖水中溶解态 PAHs 的浓度为 28.6 ng/L , 高于世界上的其他偏远地区。从空间分布上看, 湖水 PAHs 浓度在人口较多的乡镇附近出现高值, 这可能与当地生物质燃烧的排放有关。小分子 PAHs 的 f_w/f_a 值高于 1.5, 表现为湖水向大气净挥发, 而大分子 PAHs 持续向湖泊净沉降。其中, 菲 (Phe) 的交换方向与通量存在较大的季节性差异, 纳木错在 5 月转变为 Phe 的“二次源”, 这很可能与冬季干湿沉降的积累和 5 月湖冰的融化有关。经估算, 大气 PAHs 向纳木错的总输入通量为 550 kg/a , 当地 PAHs 的不断排放与沉降是高原贫营养湖泊的重要碳源。

(3) 构建了适用于高原湖泊的多介质逸度模型, 对 α -HCH, p, p' -DDT, Phe 和 BaP 4 种典型污染物的界面交换过程进行模拟。结果表明, 4 种化合物都呈现出大气向土壤、大气向湖水、湖水向沉积物的净沉降。纳木错的土壤和湖泊是大气中 POPs 的“汇”, 而冰川融水向湖泊输入污染物的贡献小于 3%。不同化合物的归趋有所差异: α -HCH 的最终归宿为湖水和土壤, 二者各占其总储量的 46%; p, p' -DDT 主要归趋于土壤 (>88%), 表明该类化合物对陆地生态系统的影响更大; 土壤存储了约 50% 的 PAHs, 而沉积物是其第二大储库, 约占总储量的 35%, 这说明湖泊中 PAHs 的迁移和循环值得更多关注。

(4) 证实了 POPs 能够在高原湖泊的水生食物链中发生生物放大, 并阐明了其富集机制。随着营养级的升高, 纳木错水生生物体内 DDDs、DDEs 和高氯 PCBs 的浓度显著升高, 其营养级放大因子为 1.5~4.2。该结论修正了“高海拔湖泊食物链短而有机污染物不产生生物放大”的传统认识。对鱼体富集过程的模拟表明, 鳃对 POPs 的净交换通量为负, 而肠的净通量为正, 说明污染物主要通过捕食而富集。纳木错裸鲤对 p, p' -DDE 和高氯 PCBs 的生物放大因子大于 10, 远高于普通鱼体, 这可能与贫营养条件下鱼类对食物具有更高的吸收效率有关。

图目录

图 1.1	α -HCH 的手性结构	5
图 1.2	以 K_{OA} 和 K_{AW} 表征不同 POPs 的性质和环境行为	6
图 1.3	POPs 在水体中的迁移循环过程	12
图 1.4	北极大气中 α -HCH 的浓度及其 EF 值随时间的变化	15
图 2.1	2012 年纳木错气温和降水量的月变化	27
图 2.2	纳木错大气和湖水样品的采样点分布	28
图 2.3	POPs 多介质逸度模型的示意图	38
图 2.4	鱼体富集和排出污染物的各过程	41
图 3.1	纳木错大气中 OCPs 和 PCBs 的浓度水平	45
图 3.2	纳木错大气 α -HCH、 o,p' -DDT 浓度与印度季风指数的季节变化	49
图 3.3	纳木错大气中 HCB 的季节变化特征	50
图 3.4	纳木错湖水中 HCB 和 HCHs 的空间分布	51
图 3.5	(a) 5—9 月大气和湖水中 α -HCH 的 EF 值; (b) 纳木错湖水中微生物丰度变化	54
图 3.6	OCPs 和 PCB-28 的气—水交换逸度商 (f_w/f_a)	56
图 3.7	OCPs 和 PCB-28 的气—水气态交换通量	56
图 3.8	纳木错 HCHs 湿沉降通量的季节变化	56
图 4.1	纳木错大气中 PAHs 的浓度水平	60
图 4.2	纳木错大气气态和颗粒态 Σ_{15} PAHs 浓度的季节变化	63
图 4.3	纳木错湖水 PAHs 浓度的空间分布特征	64
图 4.4	各 PAHs 化合物的气—水交换逸度商 (f_w/f_a)	65
图 4.5	各 PAHs 化合物的气—水气态交换通量	65

图 4.6	Phe 5—9 月气—水交换方向的转变	66
图 4.7	大气 PAHs 的降解通量	67
图 5.1	模拟浓度与实测浓度的比较	77
图 5.2	各环境介质中污染物的储量及介质间的迁移通量	79
图 5.3	模型模拟浓度的变异系数	82
图 6.1	纳木错碳氮同位素与水生食物链结构	85
图 6.2	纳木错湖水、沉积物和水生生物中 POPs 的组成特征	90
图 6.3	纳木错湖水、沉积物和水生生物中 PCBs 的组成特征	91
图 6.4	经脂重校正后的水生生物 POPs 浓度与营养级的相关关系	93
图 6.5	鱼体中 POPs 模拟和实测浓度的比较	94
图 6.6	各摄入和排出过程对纳木错裸鲤富集 POPs 的相对贡献	95
图 6.7	鳃和肠净通量的模拟结果	97

表目录

表 2.1	实验试剂与材料	29
表 2.2	H 用温度校正的经验公式	33
表 2.3	纳木错流域的环境参数	38
表 2.4	逸度容量的计算方法	38
表 2.5	相间迁移系数 D 值的计算方法	39
表 2.6	介质迁移参数	40
表 2.7	鱼体 POPs 生物富集模拟的四个分组	42
表 3.1	纳木错大气 OCPs 和 PCBs 浓度与其他偏远地区的比较	46
表 3.2	纳木错湖水中 OCPs 和 PCBs 浓度与其他湖泊和大洋的比较	47
表 3.3	纳木错 OCPs 分子比率与其他地区的比较	50
表 3.4	C-C 方程的拟合结果	52
表 4.1	纳木错大气 PAHs 浓度与其他偏远地区的比较	61
表 4.2	纳木错湖水中 PAHs 浓度与其他偏远地区的比较	62
表 4.3	纳木错消融期与冻结期 PAHs 的气—水气态交换通量 (F_{AW})、 大气降解通量 (F_{deg}) 和干湿沉降通量 (F_{DD} 和 F_{WD})	69
表 5.1	化合物的理化性质与模型驱动参数	75
表 5.2	POPs 在纳木错各介质中的实测浓度	76
表 5.3	参数灵敏度分析	81
表 6.1	纳木错裸鲤的食性分析结果	86
表 6.2	纳木错水生生物体内 OCPs 和 PCBs 的浓度水平	88
表 6.3	纳木错裸鲤中 POPs 的浓度水平与其他研究的比较	89

表 6.4 经脂重校正后的水生生物 POPs 浓度与营养级相关关系的统计 分析结果·····	92
表 6.5 纳木错裸鲤对其上级食物的生物放大因子 (BMFs) ·····	98
表 6.6 本书裸鲤体内 POPs 的代谢半衰期与文献值的比较·····	98
附录表 1 大气样品的采样期、气温和风速·····	104
附录表 2 湖水样品的水质参数·····	106
附录表 3 鱼体样品的体长、体重、年龄和脂肪含量 ·····	107

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 选题依据和研究意义	1
1.2 持久性有机污染物概述	3
1.2.1 持久性有机污染物的种类与性质	3
1.2.2 POPs 的禁用与可能的“源”	6
1.3 持久性有机污染物的全球归宿	8
1.3.1 高纬度地区	8
1.3.2 高山地区	10
1.3.3 海洋	11
1.4 水体中持久性有机污染物的环境过程	12
1.4.1 气—水界面交换	13
1.4.2 地表径流输入	15
1.4.3 水柱过程及生物泵效应	16
1.4.4 水生生物富集	17
1.4.5 水体中 POPs 的降解	18
1.4.6 沉积物的积累与释放	19
1.5 湖泊中持久性有机污染物的研究现状	20
1.5.1 污染源区的湖泊	21
1.5.2 高山湖泊	22
1.6 青藏高原持久性有机污染物研究进展	23

第2章 研究方法	26
2.1 研究区概况	26
2.2 样品采集	27
2.2.1 大气和湖水样品的采集	27
2.2.2 多介质模型的数据采集	28
2.2.3 水生生物样品的采集	28
2.3 实验方法	29
2.3.1 试剂与材料	29
2.3.2 样品前处理方法	29
2.3.3 仪器分析方法	31
2.3.4 碳氮同位素测定	32
2.3.5 质量保证和质量控制	32
2.4 数据处理方法	33
2.4.1 气—水交换方向与通量计算	33
2.4.2 大气降解与干湿沉降通量的计算	35
2.4.3 营养级与生物放大因子	36
2.4.4 相关分析与方差分析	36
2.5 多介质逸度模型	37
2.6 鱼的生物富集模型	41
第3章 纳木错 OCPs 和 PCBs 的气—水交换研究	43
3.1 大气和湖水中 OCPs 和 PCBs 的浓度水平	44
3.2 时空分布与来源分析	48
3.3 本地二次挥发的贡献	51
3.3.1 C-C 方程	52
3.3.2 α -HCH 的手性特征	53
3.4 气—水交换方向与通量	55
3.5 本章小结	57

第 4 章 纳木错 PAHs 的大气过程与气—水交换研究	58
4.1 大气和湖水中 PAHs 的浓度水平	59
4.2 时空分布与来源分析	63
4.3 PAHs 的气—水气态交换	64
4.3.1 不同化合物的气—水交换方向与通量	64
4.3.2 湖冰融化与二次源的转变	65
4.4 PAHs 的大气降解、干湿沉降与净通量	67
4.5 对碳循环的启示	70
4.6 本章小结	71
第 5 章 POPs 在纳木错多介质中的迁移与归趋模拟	73
5.1 模型构建与参数识别	74
5.2 模型验证	77
5.3 多介质迁移与最终归趋	78
5.4 灵敏度与不确定性分析	80
5.5 本章小结	82
第 6 章 纳木错水生食物链中 POPs 的富集与放大	83
6.1 纳木错水生食物链结构	84
6.2 水生生物中 POPs 的浓度水平	86
6.3 湖水、沉积物和水生生物中 POPs 的相对组成	87
6.4 POPs 沿水生食物链的生物放大	91
6.5 POPs 在裸鲤体内富集过程的模拟	93
6.6 裸鲤体内 POPs 的代谢半衰期	98
6.7 本章小结	99
第 7 章 结论和研究展望	100
7.1 结论	100
7.2 不足	101
7.3 研究展望	102

附录	104
参考文献	108
致谢	128

第1章 绪论

1.1 选题依据和研究意义

持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 因其在环境中难以降解、对生物有着高毒性而受到广泛关注。由于具有半挥发性, POPs 在高温条件下会挥发进入大气并随之传输, 而当温度降低时, 又会沉降到地表。在温度的驱动下, 大气 POPs 与地表介质之间不断重复着“挥发—迁移—沉降”的界面交换过程。气—地交换的结果决定了污染物是被固定还是再次进行迁移。因此, “气—地交换”是 POPs 全球循环中的关键过程。

水体是全球分布最为广泛的地表介质。海洋作为最大的水体, 是 POPs 全球迁移中的重要归宿 (Nizzetto 等, 2010)。开阔大洋中的 POPs 主要来源于大气沉降。这些 POPs 会被水中的颗粒物、有机质和浮游生物所吸附。浮游生物对水中 POPs 的富集拉大了大气—水体之间的浓度梯度, 从而加快了 POPs 的海—气交换过程 (Dachs 等, 2002)。同时, 水生生物也会通过捕食富集水中的 POPs, 进而沿水生食物链发生传递和放大。最终, 水体富集的 POPs 将伴随颗粒物或生物残体的沉积输送并存储到沉积物中 (Sobek 和 Gustafsson, 2014)。总之, 大气—水体—生物—沉积物系统中的环境过程影响着 POPs 在水体中的分布和最终归趋。

湖泊也是水体的重要组成部分, 它们与人类生活的关系更加密切。依据受污染源影响的程度, 湖泊可分为污染源区的湖泊和偏远的高山湖泊。高山湖泊虽然远离排放源, 但值得更多的关注。其原因因为: 一方面, 海拔高、气

温低的环境特征加剧了污染物在高山湖泊的沉降 (Grimalt 等, 2001); 另一方面, 在气候变化的大背景下, 全球升温导致冰川退缩, 冰川融水再向高山湖泊输入大量的 POPs 类物质 (Bogdal 等, 2009)。此外, 受低温影响, 鱼类等水生生物的生长和代谢都较为缓慢、暴露时间更长, 这使高山鱼体对 POPs 的富集能力可能更强 (Demers 等, 2007)。因此, 高山湖泊的生态系统风险更大。

青藏高原平均海拔在 4 000 m 以上, 高原上的湖泊星罗棋布, 总面积可达 3.8 万 km², 占全国湖泊总面积的一半以上。这些湖泊远离污染源, 是研究 POPs 向高海拔地区传输、沉降与循环的理想场所。然而, 目前青藏高原 POPs 的研究多关注于土壤、草地和森林等陆地生态系统 (Wang 等, 2012b; Yuan 等, 2014; Wang 等, 2015a; Ren 等, 2014; Zhu 等, 2014), 针对湖泊的研究相对较少, 高原水体在 POPs 迁移与储存中的作用尚不清晰。张伟玲等 (2003) 对羊卓雍错和错鄂湖中 POPs 的浓度水平做了初探, 发现湖水中滴滴涕 (DDTs) 和六六六 (HCHs) 的浓度较高。青海湖、纳木错和羊卓雍错的沉积物和鱼体中也监测到多种 POPs 的存在 (Cheng 等, 2014; Tao 等, 2014; Wang 等, 2010a; Yang 等, 2010)。但是, 上述研究仅限于单一介质中 POPs 的零星报道, 缺乏多介质环境行为相结合和 POPs 在高原湖泊区域循环过程的系统研究。“青藏高原的湖泊是在接受大气 POPs 的沉降还是在释放污染物? POPs 在湖泊各介质之间是如何迁移与分配的? 高原鱼体对 POPs 的富集能力和富集机制又是如何?” 这一系列的科学问题都亟待解决。

鉴于此, 本书拟选择青藏高原中部的纳木错作为研究对象, 依托中国科学院纳木错多圈层综合观测站, 开展大气、湖水、沉积物和水生生物的多介质观测, 明晰高原湖泊对 POPs 的“源—汇”作用, 同时运用逸度模型模拟 POPs 的多介质环境过程, 评估各环境介质在 POPs 迁移和循环中的作用, 并探讨这些污染物对水生食物链的影响。本书拟解决的科学问题主要有:

- (1) 纳木错大气和湖水中 POPs 的浓度水平、来源与气—水交换?

(2) POPs 在纳木错多介质间的界面交换方向和通量? 其最终归趋如何?

(3) 纳木错水生食物链中 POPs 的富集程度与机制?

本书立足弥补青藏高原水体 POPs 研究的不足, 获得高原水体 POPs 的背景值, 明确高原湖泊在 POPs 全球循环中的作用, 揭示高海拔湖泊水生食物链中 POPs 的富集规律, 是确保青藏高原环境安全与生态系统可持续发展的重要前提。

1.2 持久性有机污染物概述

POPs 是一类具有半挥发性、持久性、生物蓄积性和高毒性的污染物 (余刚等, 2010), 其结构稳定, 在环境中难以降解, 残留时间可以长达数十年。半挥发性和持久性赋予了 POPs 长距离迁移的能力, 使其在全球范围内广泛分布。大陆、大洋乃至南北极地区都能检测到 POPs 的存在。由于具有亲脂性, 环境中残留的 POPs 更容易富集到生物体内, 对生物有着致癌、致畸和致突变的风险, 严重威胁着生态环境的安全和人类的健康。因此, POPs 作为一类全球性的污染物, 已成为科学家们共同关注的焦点。

1.2.1 持久性有机污染物的种类与性质

鉴于对 POPs 持久性和毒害性的认识, 全球 100 多个国家共同签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《斯德哥尔摩公约》), 致力于削减 POPs 的使用和排放。《斯德哥尔摩公约》提出了 12 种优先控制的 POPs, 被称为“肮脏的一打”。其中大部分都属于有机氯农药 (Organochlorine Pesticides, OCPs), 包括艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、氯丹、DDTs、毒杀芬、七氯、六氯苯 (HCB) 和灭蚁灵。此外, 还包括多氯联苯 (PCBs)、多氯代二苯并-对-二噁英 (PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (PCDFs)。PCBs 主要用作工业产品的添加剂、热载体以及变压器的绝缘材料等。PCDD/Fs 是伴随工业生产产生的副产品。

随着认识的加深和分析技术的进步, POPs 的种类在不断增加(王亚韡等, 2010)。2009 年,《斯德哥尔摩公约》新增了 9 种 POPs 物质, 包括六氯环己烷(HCHs)、全氟化合物(Polyfluoroalky Substances, PFASs)和多溴联苯醚(PBDEs)等新型有机污染物。2011 年, 硫丹(endosulfan)成为 POPs 的新成员。此外, 多环芳烃(PAHs)虽未被列入《斯德哥尔摩公约》, 但鉴于其致癌性, 早在 1998 年就成为《大气长距离迁移草案》的受控化合物, 属于广义 POPs 的范畴。

POPs 类物质大多不是化合物单体, 同系物和异构体的存在增加了 POPs 的复杂性。例如, 工业 HCHs (technical HCHs) 是由 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 等多种同分异构体组成; DDTs 通常是 *o*, *p*'-DDT 和 *p*, *p*'-DDT 两种母体以及 *o*, *p*'-DDE、*p*, *p*'-DDE、*o*, *p*'-DDD、*p*, *p*'-DDD 4 种代谢产物的统称。PCBs 由于氢原子被氯取代个数的不同可以划分为 10 类同系物, 又根据氯原子在苯环上取代位置的不同产生了共 209 种化合物。全球环境监测系统(GEMS/Food)规定了常用于监测 PCBs 污染的 7 种“指示性”单体, 它们分别是 PCB-28、PCB-52、PCB-101、PCB-118、PCB-138、PCB-153 和 PCB-180。类似地, 溴代阻燃剂 PBDEs 也有 209 种同系物, 其中 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154、BDE-183 和 BDE-209 作为指示性单体, 是最常检测到的 PBDEs 物质。美国国家环保局(USEPA)优先控制的 16 种 PAHs 按所含苯环的数目可分为 2 环、3 环、4 环、5 环和 6 环 PAHs, 其中 4 环以下称为小分子 PAHs, 4 环及以上称为大分子 PAHs。

此外, 由于卤原子的引入, 一些 POPs 还具有手性异构的特征, 被称为手性(Chiral) POPs。例如, α -HCH、顺式氯丹(TC)、反式氯丹(CC)和 *o*, *p*'-DDT 等。手性 POPs 是由分子组成相同, 但空间结构互为镜像的一对对映异构体组成(图 1.1), 它们分别被称为右旋异构体(+)和左旋异构体(-)。工业品中, 手性分子对映体的比率 EF{Enantiomer Fraction= $(+)/(+)+(-)$ }为 0.5, 属于外消旋体(racemic)。由于化学性质相似, 两种异构体在环境中经历的大气传输、迁移、沉降、水解和光解等过程都是相同的, 而只有生物