

图书在版编目(CIP)数据

长江口潮滩 POPs 环境生物地球化学过程与生态风险 / 刘敏, 许世远著. —北京: 中国环境科学出版社, 2005.3

ISBN 7-80209-007-5

I. 长... II. 刘... 许... . 长江—河口—潮滩—POPs—环境生物地球化学过程—生态风险—研究 . X171

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 002906 号

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.cn>
电子信箱: jinhuaach@126.com
电话: 010-67113412 传真: 010-67113420

印 刷
经 销 各地新华书店
版 次 2005 年 3 月第一版 2005 年 3 月第一次印刷
印 数 1—2 000
开 本 787 × 960 1/16
印 张 13.75
字 数 250 千字
定 价 32.00 元

【版权所有, 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) 是当今全球面临的重大环境问题之一。由于 POPs 具有高毒性、长期残留性、生物蓄积性、半挥发性及长距离迁移等特性, 对人类健康造成严重危害而备受人们的关注。目前 POPs 物质有数千种之多, 它们通常是具有某些特殊化学结构的同系物或异构体。1995 年 5 月召开的联合国环境规划署 18 届理事会通过了 GC18/32 号决议, 该决议指定了 12 种优先控制的 POPs: 艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬、滴滴涕、六氯代苯、多氯联苯、二噁英和苯并呋喃, 其中前 9 种属有机氯农药, 多氯联苯是精细化工产品, 后两种是化学产品的衍生物杂质和含氯废物焚烧所产生的次生污染物。1998 年 6 月在丹麦奥尔胡斯召开的泛欧洲环境部长会议上, 美国、加拿大和欧洲 32 个国家正式签署了《关于长距离越境空气污染物公约》, 提出 16 种 (类) 加以控制的 POPs, 除了上述提出的 12 种物质以外, 还有六溴联苯、林丹、多环芳烃和五氯酚。美国海洋生物学家蕾切尔·卡逊 (Rachel Carson) 经过 4 年时间的调查, 于 1962 年出版了一部划时代的绿色经典著作和警示录——《寂静的春天》(Silent Spring), 自此, 人们才开始真正意识到 POPs 的危害并开展了多方面的相关研究。之后在日本和台湾又相继发生了多氯联苯中毒事件, 进一步引起人们的关注, 各国政府相继制定了各种政策和措施以加强控制越来越严重的 POPs 污染。而我国在 20 世纪 80 年代以后才开始关注这类污染物质, 对 POPs 的研究和控制相对滞后。可喜的是, 2001 年 5 月签署的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》已于 2004 年 11 月 11 日在我国正式生效, 标志着我国向 POPs 宣战已经开始。

河口及其近岸海—陆交互环境构成了一个多功能系统, 是生物多样性最为丰富的生态景观和人类最重要的生存环境之一, 其特殊的环境服务功能任何其他人工乃至自然生态系统无法取代的。历史上, 众多大城市的诞生与发展一直与河口及其近岸环境演化息息相关, 它们构成一个特定的、相互作用的生态、地理与人文系统, 这个系统的生态健康与持续发展对河口城市及毗邻地区经济发展、社会稳定与繁荣有着至关重要的作用。因此, 河口地区已经成为科学家与政府部门普遍关注的区域。长江口由于其特殊的地理位置, 在全球河口海岸研究中具有重要作用。但近年来, 随着人口的不断增长和经济的快速发展以及历史时期污染物的输入, POPs 呈不断富积的趋势, 已经给河口潮滩生态系统环境质量造成不同程度的潜在威胁。因此,

开展长江口潮滩 POPs 的空间分布、迁移过程与影响机制等方面的研究具有重要的理论和现实意义。

本书是国家自然科学基金重点项目“长江口滨岸潮滩复杂环境条件下多物质循环(编号:40131020)”(专题四)、国家自然科学基金项目(编号:40271102)、上海市“曙光学者”计划项目(编号:01SG22)等主要研究成果的综合和集成,由笔者和笔者指导的博士和硕士研究生(杨毅、侯立军、刘华林、欧冬妮、刘巧梅、程书波等)协同完成。全书共10章,第1章为绪论,主要论述 POPs 的研究背景、研究意义及国内外河口滨岸带 POPs 的研究进展;第2章介绍 POPs 研究方法与分析技术;第3章概述研究区背景并分析主要环境因子特征;第4、5、6、7章分别探讨了长江口滨岸潮滩水体悬浮颗粒物、沉积物、沉积物—植物系统以及潮滩动物中 POPs 的含量水平、季节性变化、累积与迁移机制等环境地球化学过程;第8章以崇明东滩为实证论述了 POPs 的分布及其动态迁移过程;第9章对长江口滨岸潮滩不同介质中 POPs 的污染水平及其生态风险进行了初步评价;第10章总结了 POPs 的研究成果并对今后的研究方向进行了展望。

河口是污染物的源和汇,潮滩生态系统中 POPs 研究是当前 POPs 研究的热点。POPs 在环境中绝大多数反应过程均发生在多介质界面上,因此,有关污染物的环境界面过程是当前环境生物地球化学研究的前沿领域之一。同时,对 POPs 的环境界面过程有关机理的深入了解也将成为新的控制技术的理论基础。本次研究成果以大量第一手资料与实测数据为基础,运用国内外先进分析测试手段,注重多学科交叉,将野外实地观测、室内实验分析与模拟有机结合,系统探索了 POPs 在水体/沉积物、沉积物/植物根系等关键界面过程的分布与累积规律,深入研究环境微界面上 POPs 的迁移转化机制,并对不同环境介质中 POPs 富集对长江口生态系统的潜在风险进行了初步分析和评价。本书涵盖内容广泛,具有原创性,可供我国地理、地质、水利、农业、医学、水产养殖、环境保护、生态等专业的科技工作者、管理决策者及大专院校师生参考。

本研究自始至终得到国家自然科学基金委员会地球科学部、上海市教委等有关领导的关怀和支持,野外现场调查和样品采集得到上海市崇明国家生态保护区的大力协助;出版过程中中国环境科学出版社陈金华编辑付出了辛勤的劳动,在此,一并表示衷心的感谢。由于时间、研究地区和水平等的限制,加上 POPs 所涉及的学科与领域较广,不足和错误之处在所难免,敬请批评指正。

刘 敏 许世远

2004 年冬于华东师范大学丽娃河畔

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 问题的提出与研究意义	1
1.2 持久性有机污染物 (POPs) 概况	2
1.3 河口滨岸带水环境中 POPs 的研究进展	10
第 2 章 研究方法与分析技术	26
2.1 样品的采集	26
2.2 样品的实验室分析	29
第 3 章 区域环境特征	37
3.1 自然地理概况	37
3.2 近岸水体环境因子特征	41
第 4 章 滨岸潮滩水体悬浮颗粒物、沉积物中 POPs 的分布特征	47
4.1 悬浮颗粒物中的 DDTs 和 HCHs	47
4.2 悬浮颗粒物中的 PCBs	49
4.3 表层沉积物及典型孔沉积物中 PAHs 的分布与来源	52
第 5 章 滨岸潮滩沉积物—植物系统中的 HCHs 和 DDTs	65
5.1 潮滩沉积物中的 HCHs 和 DDTs	65
5.2 潮滩植物中的 HCHs 和 DDTs	82
5.3 沉积物—植物系统中 HCHs 和 DDTs 的迁移模式	91
5.4 潮滩植物中 HCHs 和 DDTs 的生物有效性	102
第 6 章 滨岸潮滩沉积物—植物系统中的 PCBs	108
6.1 潮滩沉积物中的 PCBs	108
6.2 潮滩植物中的 PCBs	116
6.3 沉积物—植物系统中 PCBs 的迁移模式	122

6.4 潮滩植物中 PCBs 的生物有效性.....	130
第 7 章 滨岸潮滩动物中的 POPs	135
7.1 软体动物体内的 POPs	135
7.2 蟹体内的 POPs	143
7.3 鱼和虾体内的 POPs	150
第 8 章 崇明东滩 POPs 的分布及其动态迁移过程	156
8.1 不同地貌单元中 POPs 的分布特征	156
8.2 植物中的 POPs	165
8.3 植物生长微环境中的 POPs	179
8.4 植物中 POPs 的生物有效性	189
第 9 章 滨岸潮滩环境 POPs 生态风险评价	196
9.1 长江口滨岸潮滩 POPs 污染水平	196
9.2 长江口滨岸潮滩生态风险评价	200
第 10 章 结论与展望	209
10.1 主要结论	209
10.2 研究展望	211

第1章 绪论

1.1 问题的提出与研究意义

1.1.1 问题的提出

河口滨岸带具有独特的生态价值和资源潜力，其特殊的环境服务功能是其任何其他人工乃至自然生态系统无法替代的，同时，它又是高强度人类开发的优势地带，原地生物产生的大量有机质、陆地径流以及人为活动产生的污染物输入并汇聚至河口区，从而导致其生态环境发生剧变（Vitousek et al., 1997; Sanger et al., 1999; Purell et al., 2000）。长江口作为我国三大河口之一，其特有的河口过程和特殊的地理位置在国际河口与海岸领域中具有重要地位。近年来，随着长江流域经济的快速发展，长江口地区面临着前所未有的环境压力和生态威胁。其中，持久性有机污染物在长江口环境中的富集趋势和对长江口生态系统产生的潜在危害日益严重，已成为当今长江口区域生态环境问题中亟待解决的前沿课题。

持久性有机物（Persistent Organic Pollutants, POPs）对生态系统的危害是全球面临的重大环境问题之一。它是一类能够通过各种环境介质（大气、水、生物等）长距离迁移并长期存在于环境，进而对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物质，其中已经发现很多物质是内分泌干扰物或是潜在的内分泌干扰物或称环境荷尔蒙物质，如 PCBs 和 DDT 及其代谢物已被列为最重要的环境荷尔蒙类污染物（Younes et al., 1999; Oberdorster et al., 2000），这类化合物虽然已经陆续被禁用，但由于它们在环境中特殊的化学性质，易于吸附至悬浮颗粒物和沉积物上，因此，沉积物即成为该类污染物的蓄积库；同时它也是污染物进入水生生物体，尤其是生活在沉积物周围的生物的源，并能够通过食物链发生生物累积并不断富集和放大，进而对河口环境中的生物，对人类健康造成严重的威胁，导致河口及其滨岸带生态系统最终发生衰变和退化（Long et al., 1996; DiPinto et al., 1997）。因此，近年来，该类污染物引起了各国的重视，并成为河口及其滨岸带优先监控和管理的污染物类别（Claisse et al., 1992; O'Connor 1996）。与其他污染物相比，它们造成危害的机理更加复杂、作用更隐蔽、效应更持久。而 POPs 在河口生态系统

中造成的潜在危害及其生态效应研究很大程度上依赖于对河口滨岸带生态系统中该类污染物的迁移、生物体中的富集机制等生物地球化学过程的全面深入了解(Park et al., 1999), 鉴于此, 开展长江口滨岸带生态系统中 POPs 环境地球化学行为及其生态效应和风险评价的研究意义重大。

1.1.2 研究的科学意义

针对持久性有机污染物这一全球性热点问题, 北美和欧洲等国家陆续出台了“贻贝观察项目”和“国家现状和趋势计划”(O'Connor et al., 1996)以及法国的“国家观察网”(Claisse et al., 1992), 它们都是配合滨岸带污染物监控和管理的有效举措, 其中 POPs 已经列为优先控制的污染物之一, 而我国尚缺乏这方面的系统研究, 因此, 针对长江口滨岸带这一特殊的地理位置和地貌特征, 研究持久性有机污染物(重点是多环芳烃 PAHs、多氯联苯 PCBs 和代表性的 OCPs 如 DDT、六六六)的时空分布规律, 分析它们在长江口潮滩系统(沉积物—植物和动物)中来源、富集和迁移的生物地球化学过程及主要控制因素, 阐明 POPs 在生物体中吸收途径、生物有效性及其富集模式, 揭示污染物对长江口滨岸带环境的生态效应, 丰富和完善学科理论体系, 为控制河口区环境发生毒性有机物污染、保护近岸水源和生物资源以及政府部门合理持续利用滨岸资源提供科学决策依据。

1.2 持久性有机污染物 (POPs) 概况

1.2.1 什么是持久性有机污染物

持久性有机污染物 (POPs) 是指具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 能够在大气环境中长距离迁移并能沉降回地面, 对人类健康具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物质。POPs 具有 4 个显著的特征: ① 持久性/长期残留性。POPs 对于自然条件下的生物代谢、光降解、化学分解等具有很强的抵抗能力。一旦排放到环境中, 它们很难被分解, 因此可以在水体、土壤和底泥等环境介质中存留数年甚至数十年或是更长的时间; ② 生物蓄积性。POPs 分子结构中通常含有卤素原子, 具有低水溶性、高脂溶性的特征, 因而能够在脂肪组织中发生生物蓄积, 从而导致 POPs 从周围媒介物质中富集到生物体内, 并通过食物链的生物放大作用达到中毒浓度; ③ 半挥发性。POPs 能够从水体或土壤中以蒸汽形式进入大气环境或者吸附在大气颗粒物上, 在大气环境中远距离迁移, 同时这一适度的挥发性又使得它们不会永久停留在大气中, 而能重新沉降到地面上。而且这种过程可以反复多次的发生, 正是由于 POPs 的高持久性和半挥发性, 使得全球范围内, 包括大陆、

沙漠、海洋和南北极地区都可能检测出 POPs 的存在。研究表明,即使在人烟罕至的北极地区生活的哺乳动物,在其体内也已经检测到部分 POPs,且浓度较高,DDT 为 $2\sim 3\,900\ \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{湿重})$ 、二噁英 $300\sim 118\,000\ \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{湿重})$ 、氯丹 $0.6\sim 7\,096\ \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{湿重})$ 、多氯联苯 $1\sim 12\,900\ \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{湿重})$ 和毒杀芬 $84\sim 9\,160\ \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{湿重})$ (国家环保局,1996);④ 高毒性。POPs 大多是对人类和动物有较高毒性的物质。近年来的实验室研究和流行病学调查都表明,POPs 都能导致生物体的内分泌紊乱、生殖及免疫机能失调、神经行为和发育紊乱以及癌症等严重疾病。

符合上述定义的 POPs 物质有数千种之多,它们通常是具有某些特殊化学结构的同系物或异构体,UNEP 国际公约中首批控制的 12 种 POPs 包括艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、DDT、氯丹、六氯苯(即六六六)、灭蚁灵、毒杀芬、七氯、多氯联苯(PCBs)、二噁英和苯并呋喃(PCDD/Fs),其中前 9 种属有机氯农药,多氯联苯是精细化工产品,后两种是化学产品的衍生物杂质和含氯废物焚烧所产生的次生污染物。1998 年 6 月在丹麦奥尔胡斯召开的泛欧洲环境部长会议上,美国、加拿大和欧洲 32 个国家正式签署了关于长距离越境空气污染物公约,提出了 16 种(类)加以控制的 POPs,除了 UNEP 提出的 12 种物质以外,还有六溴联苯、林丹(即 95% 的六六六丙体制剂)、多环芳烃(PAHs)和五氯酚。

1.2.2 几种典型的 POPs 物质

1.2.2.1 多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)

PAHs 是指由两个以上的苯环以线性排列、弯接或簇聚的方式构成的一类有机化合物。两个以上的苯环连在一起可以有两种方式:一种是非稠环型的,苯环与苯环之间各由一个碳原子相连,如联苯、联三苯等;另一种是稠环型的,两个碳原子为两个苯环所共有,如萘、蒽等。PAHs 一般是指稠环型化合物,所以确切的称呼应叫做稠环芳烃或稠环烃。国内很多文献都把它们叫做多环芳烃,但其中不包括苯类化合物。PAHs 组分十分复杂,其苯环结构数有 $2\sim 7$ 环,按其物化性质可分为两类:① $2\sim 3$ 个苯环的低分子量的芳烃,它们易挥发,对水生生物有一定的毒性,如萘、苊、菲、蒽等。② $4\sim 7$ 个苯环的高分子量的芳烃,如芘、荧蒽、屈、苯并[a]芘、晕苯等,这些化合物沸点高,不易挥发,其本身没有毒性,但具有致癌、致突变作用。因此,在美国国家环保局(EPA)列出的作为优先控制的污染物清单中有 16 种 PAHs 榜上有名(图 1-1),其中苯并[a]芘、荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、茚并[1, 2, 3-(d)]芘、苯并[ghi]芘 6 种化合物被世界卫生组织(WHO)癌预防协会认为是环境中 PAHs 的代表物。

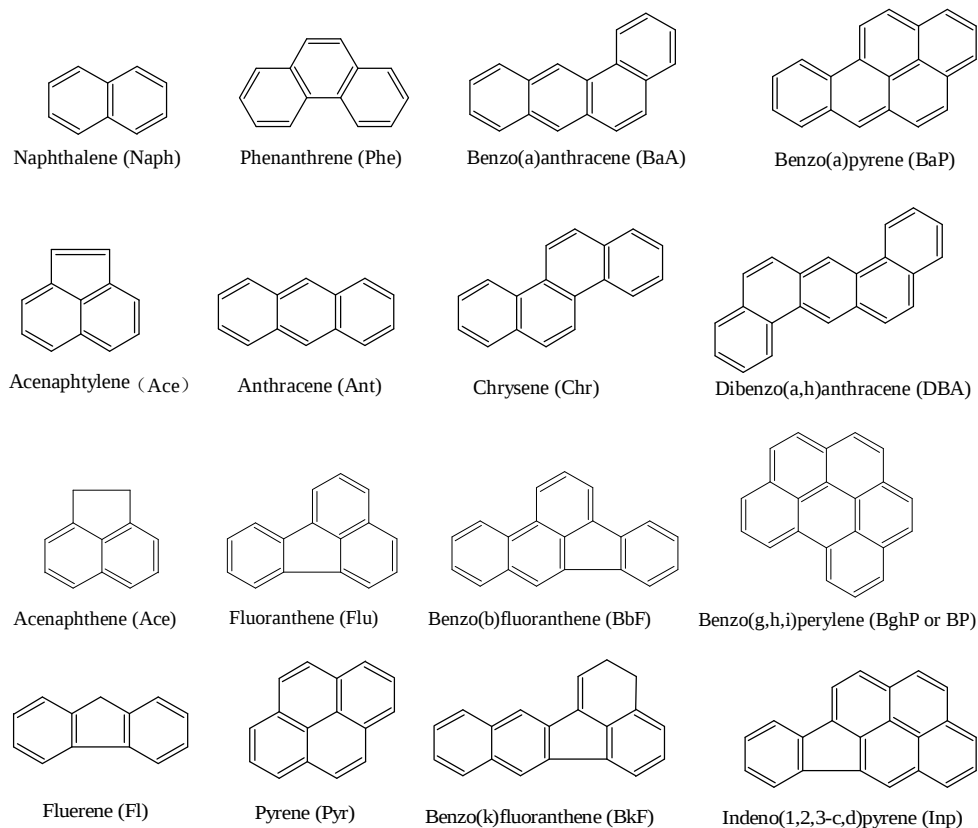
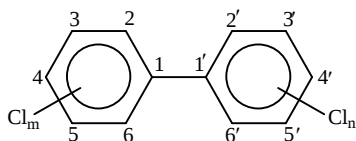


图 1-1 美国 EPA16 种优先控制的 PAHs

Figure 1-1 USEPA sixteen priority controlled PAHs

1.2.2.2 多氯联苯 (Polychlorinated biphenyls, PCBs)

PCBs 是一组由一个或多个氯原子取代联苯分子中的氢原子而形成的具有广泛应用价值的氯代芳烃类化合物。根据联苯分子中的氢原子被氯原子取代的不同方式, PCBs 有 209 种同类物 (congener), 它们的通式可以表达为:



其中 $1 \leq m+n \leq 10$ 。PCBs 的混合物随氯代程度的增加流动性下降，其状态也由低氯代的液态转变为高氯代的糖浆状或树脂状。PCBs 的物化性质十分稳定，它耐酸碱、耐腐蚀、抗氧化性强、对金属无腐蚀作用、耐热和绝热性能好。常温下 PCBs 蒸气压很小、挥发性弱，但其蒸气压受温度影响明显，PCBs 的辛醇/水分配系数大 ($K_{ow} > 10^4$)，显示出较低的水溶性。

人们早在 1881 年就已经合成 PCBs，但真正认识到它的许多优点，还是在第二次世界大战以后，从此，世界各国迅速开始大量的生产并使用 PCBs。PCBs 的商业性生产始于 1930 年，它们是在适当的催化剂条件下由联苯经过逐步氯化而进行生产的，估计发达国家生产总量为百万吨，被广泛应用于电力变压器和电容器的电介质、油漆添加剂、防尘剂、粘合剂、墨水、杀虫剂以及润滑剂的组成等 (Lee et al., 2001)。世界经合组织认为，从环境角度 PCBs 的商业使用可以分三类：在密闭系统中的使用、在半密闭系统中的使用和开放系统中的使用，其中第一类占绝大部分。我国从 1965 年起生产 PCB_3 和 PCB_5 ，1974 年大多数工厂已经停产，到 1980 年代初则完全停止生产 PCBs。其间我国生产的 PCBs 累计达数万吨，其中 1 000 t 作为油漆添加剂，通过开放性使用进入环境，9 000 t 作为电力变压器和电容器的电介质，目前不少已经废弃。此外，从 20 世纪 50 年代至 70 年代，或者更长的时期，还曾由一些发达国家进口过含有 PCBs 的电力变压器和电容器等。

PCBs 的毒性和对环境的危害性直到 1968 年日本的“米糠油事件”发生才真正引起人们的关注。日本 1968 年和台湾 1979 年发生的因食用被 PCBs 污染的米糠油导致了上千人中毒的事件，中毒者不仅发生急性中毒症状，而且接触 PCBs 的母亲 7 年后生下的婴儿出现色素沉着过度、指甲和牙齿变形，到 7 岁时仍智力发育不全、行为异常，此后，许多国家停止了生产 PCBs，但由于它们是天然不存在的化合物，且具有高生物蓄积性，难以生物降解，因而对环境和水生生物有很大的危害。

1.2.2.3 有机氯农药 (Organochlorinated pesticides, OCPs)

OCPs 是含氯的有机化合物，大部分为一个或几个苯环的氯素衍生物，它们一般呈结晶状或粘稠液体，挥发性一般不高，且化学性质稳定，残效期长，在环境中的分解缓慢，不易溶于水而易溶于多种有机溶剂、植物油及动物脂肪中，因而易在动物体内累积。例如，DDTs 水溶性差但脂溶性强，它在水中的溶解度仅 0.002 mg/L ，而在脂肪中的溶解度高达 100 g/kg ，两者相差达 5 000 万倍，因而很容易在生物体内累积，并通过食物链，对人类健康产生威胁。

作为一个农业大国，我国在 20 世纪 60~80 年代曾大量的生产和使用 OCPs。据统计，1970 年我国共使用六六六、DDT、毒杀芬等有机氯杀虫剂 $19.17 \times 10^4 \text{ t}$ ，占农药总量的 80.1%；到 80 年代初，在全国调查统计的 2 258 个县（市）中，OCPs

使用量仍然占农药总量的 78%。

▼ Hexachlorocyclohexane (HCHs)

HCHs, 即六六六, 又名六氯环己烷, 一度也以六氯代苯 (Benzene hexachloride, BHC) 形式表示。1825 年首先由 Michael Faraday 合成, 1942 年发现其杀虫功效。根据氢原子和氯原子在环两侧位置的不同, 目前已知有八种异构体 ($2\alpha\beta\delta\epsilon\gamma\eta\theta$), 其中 γ 异构体具有明显的杀虫功效, 但其含量仅占 12%~14%, 其余为无效异构体, 含量分别为 α -HCH 60%~70%, β -HCH 5%~12%, δ -HCH 6%~10%, ϵ -HCH 3%~4% (Walker et al., 1999)。20 世纪 80 年代后, 大部分发达国家包括一些发展中国家禁止生产和使用混合 HCHs, HCHs 的总量明显降低, 20 世纪 90 年代后, HCHs 的来源主要来自印度, 但林丹的使用并没有完全禁止, 包括美国、加拿大和中国仍然在部分使用 (Li et al., 1998)。同时, 相当数量尚未使用的混合 HCHs 以及林丹还存在于自然界中, 包括容器的损坏和渗漏给人类和野生生命造成了严重的威胁。

▼ Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDTs)

DDT 是二氯二苯三氯乙烷的缩写, 是作用广泛、药效持久的杀虫剂的原型。DDTs 的合成始于 1874 年, 但直到 1939 年, Paul Muller 发现了 DDT 的高效杀虫力。这种杀虫剂在大多数环境下稳定, 很难被土壤中的微生物降解, 也很难被较高等生物的酶完全分解。DDTs 包含大约 80% 的 p, p' -DDT 和 15%~20% 的 o, p' -DDT。 p, p' -DDT 的代谢产物是 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD, 在环境中它们的残留物是很常见的, 其中有些代谢物 (主要是 DDE (1, 1-二 (4-氯苯基) -2, 2-二氯乙烯)) 与其母体相比, 具有相同的或更大的稳定性。

1.2.3 国际上有关 POPs 的控制对策

1995 年 5 月联合国环境规划署 (UNEP) 理事会第五次会议通过了关于持久性有机污染物的 18/32 号决议, 邀请国际化学品安全计划处 (IPCS)、政府间化学品安全论坛 (EFCS) 以及组织间化学品妥善管理规划处 (IOMC) 等国际机构参与首批 12 种受控制 POPs 的性质、危害、控制措施和机制的评估工作, 以便: ① 充实 IPCS 等机构提供的上述 POPs 物质的化学和毒理学信息; ② 分析全球范围 POPs 物质的迁移途径、来源、迁移沉降情况; ③ 审查与 POPs 生产和使用有关的来源、效益、风险和其他事项; ④ 评估替代物质的可提供性, 包括费用和有效性; ⑤ 评价现实的对策、政策以及减少和消除 POPs 排放物排放和流失的机制。该决议还邀请 IFCS 提出在 1997 年召开的 UNEP 理事会和世界卫生大会上需要考虑采取的国际行动的

建议书。

为了响应 UNEP 的决议请求,1996 年 3 月在澳大利亚的堪培拉召开的 IFCS 第二次会议上决定成立一个 POPs 问题特别工作组,并批准了其工作计划纲要。同年 6 月在菲律宾马尼拉召开的 IFCS 专家组会议确认,有充分证据表明需要采取国际行动,包括制定有法律约束的国际文书来减少 12 种特定 POPs 对人类健康和环境的风险。随后,IFCS 向 UNEP 理事会和世界卫生大会建议应当发起国际性行动,减少和消除 POPs 排放物,逐步淘汰其生产和使用来保护人类健康和环境。

1997 年 2 月 UNEP 理事会决定邀请有关国际组织,合作准备召开政府间谈判会议,制定有关法律约束的国际文书,以便采取国际控制行动。1998 年 6 月底至 7 月初 UNEP 在加拿大蒙特利尔召开了“拟订一项就某些持久性有机污染物采取国际行动的具体法律约束力的国际文书(POPs 公约)”政府间谈判委员会第一次会议。95 个国家的政府代表在会议上就将在 3 年内实施的全球性公约的法律文书条款进行了一般性辩论,并着重讨论了技术和资金援助,扩大 POPs 控制名单问题。会议决定成立一个专家组负责制定补充候选物质的科学基准和鉴别程序。随后,该专家组于 1998 年 10 月在泰国曼谷召开了第一次会议,确定了在题名和评估阶段需要的信息和适用基准。1997—1998 年间,UNEP 还与 IFCS 合作召开了一系列地区性研讨会,旨在提高对 POPs 物质危害的认识,帮助各国政府判定地区和国内与 12 种 POPs 物质有关的问题。此外,联合国有关组织和其他地区性组织也针对 POPs 物质采取相应的控制行动。

1995 年 11 月联合国欧洲经济委员会(UNECE)同意在长距离越境空气污染物公约(LRTAP)中就 POPs 和某些重金属的议定书进行谈判。议定书草案中提出判定一种物质是否列入控制名单的依据是:① 大气中长距离迁移性基准为空气中半衰期>2 天,饱和蒸气压<1kPa;② 应当有候选物质通过大气接触情况、环境持久性、生物蓄积性和潜在效应的相关证据;③ 根据国际公认的风险评价原则,对候选物质的长距离迁移、持久性或生物蓄积性造成重大环境影响和人体健康效应的评估结果;④ 考虑社会经济、技术或与控制有关的相关因素。

1998 年 6 月在丹麦奥尔胡斯召开的泛欧洲环境部长会议上,美国、加拿大和欧洲 32 个国家正式签署了关于长距离越境空气污染物公约,该协议书规定,禁止或削减 POPs 物质的排放并禁止和逐步淘汰某些含 POPs 的产品的生产,协议中提出的受控 POPs 物质有 16 种,除了 UNEP 提出的 12 种物质以外,还有六溴联苯、林丹(即 95%的六六六丙体制剂)、多环芳烃(PAHs)和五氯酚。

1997 年 5 月世界卫生组织(WHO)召开的世界卫生大会赞同 EFCS 的建议书,并通过一项关于 POPs 问题的决议,号召各成员国遵循和执行 UNEP 和 WHO 理事会关于 POPs 的决议,采取步骤根据 WHO 导则促进综合害虫控制方法,减少依赖

杀虫剂来控制昆虫传播的疾病，支持开发害虫控制的替代方法并保证政府授权的 DDTs 仅用于公共卫生目的和政府批准的有限计划中。世界卫生大会的决议还要求 WHO 积极参与 POPs 谈判委员会的活动和其他政府间会议，特别是使用农药控制害虫有关活动，支持综合控制昆虫传播疾病的方法（UNEP，1998）。

1995 年 10 月 23 日加拿大、墨西哥和美国 3 国政府批准了北美环境合作协定“妥善管理化学品”第 95-5 号决议。根据该决议成立了妥善管理化学品北美工作组，并制定了北美地区行动计划（NARRAP）。化学品协会国际理事会（ICCA）的 POPs 专家小组对 POPs 物质的定义、判定基准和筛选程序进行了大量研究工作，1997 年 9 月就扩大 UNEP 现行 12 种物质候选名单及其筛选程序向 UNEP 提交了立场文件。文件提出判定一种物质是否需要采取国际行动的过程，首先，应有一个筛选阶段，重点放在评价一种物质是否具有持久性、生物蓄积性和长距离迁移性质，并且依此作为候选 POP 物质；接着，进行风险评价以评估该物质在可能输送到的偏远极地地区可能导致的有害效应，以确定是否需要采取国际行动；然后，提出对 POP 物质的风险管理方案。为了判定一种物质是否是 POP 物质，应当建立科学的判定基准。推荐的持久性基准：半衰期 ① 180 天（水体），② 360 天（底泥），③ 360 天（土壤）；生物蓄积性基准： $BCF > 5\,000$ ；远距离迁移并返回到地球上的基准：半衰期 2 天（空气中）以及蒸气压在 $0.01 \sim 1\text{kPa}$ ；判定在偏远的极地地区一种物质是否存在的基准：该物质在水体中质量浓度 $> 10\text{ng/L}$ 。

目前，大多数国家对 UNEP 控制名单上 12 种 POPs 物质已采取控制行动。采取的措施包括禁止或严格限制使用；禁止进口；对进口、生产、销售和贮存要求进行登记并取得许可证；对废物的排放和处理制定严格的标准等。

1.2.4 我国有关 POPs 的现状

2001 年我国正式签署了包括 90 个国家在内的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，标志着我国已正式启动向有机污染物宣战的进程。表 1-1 列出了我国 12 种 POPs 物质的生产和使用状况。我国从 1965 年开始生产和大量使用 PCBs，至 1974 年内停止生产 PCBs 并开始使用替代品，10 年间共累计生产 PCBs 约 1 万 t。其中三氯联苯（含氯量 42%）为 9 000 t，全部用于电力电容器的浸渍剂；五氯联苯（含氯量 54%）为 1 000 t，主要用于油漆、油墨、润滑油等的添加剂使用。根据上述使用情况分析，1 000 t 五氯联苯已全部流失到环境中而无法回收处理；9 000 t 装入电容器的三氯联苯，在电容器更换或使用期满后，由我国政府采取了原地封存、统一处置的管理措施，绝大部分处于良好的监控状态，仅有少部分流失于环境中。中国政府曾组织过针对全国的 PCBs 污染物状况调查。根据调查结果分析，中国 PCBs 污染物的存存量在 2 万 t 左右。为了更好地实施对 PCBs 污染物的管理，中国政府在 1975 年颁布停止

使用和替代多氯联苯的法令；在 1990 年又颁布了《含多氯联苯污染物控制暂行规定》；随后，在 1992 年正式颁布了国家标准——《含多氯联苯废物污染控制标准》；在 2000 年颁布的国家标准——《危险废物焚烧污染控制标准》中，对 PCBs 污染物的焚烧作出了更为明确的规定，即：炉温 $\geq 1200^{\circ}\text{C}$ ，停留时间 $\geq 2.0\text{s}$ ，燃烧效率 $\geq 99.9\%$ ，焚毁去除率 $\geq 99.999\%$ 。所有这些措施保证了 PCBs 废物的有效环境管理和处理，减少了 PCBs 的环境风险。

表 1-1 我国 12 种 POPs 生产使用及危害状况

Table 1-1 Production, application and hazard of 12 kinds of POPs in China

POPs	产（生）量和使用	进出口量	生态污染情况
DDTs	历年产量 39.81 万 t，现在少量生产。主要用于生产三氯杀螨醇和出口	进口 30t；出口 2.9 万 t（1981—1995 年累计）	在我国作为主要农药品种曾长期大量使用，因而在大多数农田土壤、水体、底泥、粮食作物与蔬菜和果品、肉类/禽蛋类/动物体、人体组织中均能检出
PCBs	约万 t，用于电气设备介质。20 世纪 80 年代初停产	20 世纪 70 年代末 80 年代初以变压器和电容器的方式进口	污染较为严重，且在局部地区出现严重污染事件
六氯苯	制备工艺和用途都有别于国外，国内很少直接用作农业生产上的杀菌剂。未被列入主要化工产品之中	进口两千多吨，用于生产五氯酚和五氯酚钠。28t 五氯酚和五氯酚钠少量出口	环境污染普遍存在，农田土壤、水体、底泥、农作物、粮食与蔬菜和果品、肉类/禽蛋类/动物体、人体组织中均能检出
PCDD/Fs	产生量较多，主要来源于五氯酚和五氯酚钠。估计 PCDD、PCDF 的产生量分别为 4.4t 和 5.7t		在大量使用过五氯酚和五氯酚钠的地区开展过的污染调查表明污染状况并不比工业发达国家严重
艾氏剂			
狄氏剂	未形成生产规模		
异狄氏剂			
灭蚁灵	未工业化生产		
氯丹	1977—1978 年累计生产三千多吨原粉，用于灭白蚁和地下害虫，1979 年停产		
毒杀芬	累计产量（1960—1984 年）不到 2.4 万 t，1980 年停产		
七氯	1967—1969 年累计生产 17t 原粉，用于灭白蚁和地下害虫，以后停产		

农业长期在我国国民经济中占主导地位，在 20 世纪 60~80 年代，OCPs 曾是我国生产和使用的主要农药品种。当时我国除了艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂和灭蚁灵未生产之外，曾大量生产和使用过 DDTs、毒杀芬、六氯苯、氯丹和七氯 5 种 POPs

农药。1982 年我国开始实施农药登记制度以后,已先后停止了氯丹、七氯、毒杀芬的生产和使用。目前虽仍保留 DDTs 农药登记和六氯苯的生产,但已禁止或限制其作为农药使用。前者主要用于生产农药三氯杀螨醇的原料,一部分供出口;后者主要用于生产农药五氯酚和五氯酚钠。

二噁英和苯并呋喃是生产五氯酚等农药伴生的杂质衍生物和含氯废物焚烧的产物。我国虽无这两种物质的商业生产,但是仍在生产和使用五氯酚(用于木材防腐剂)和五氯酚钠(主要用于血吸虫防治的杀钉螺药剂)。据有关研究表明,国产五氯酚钠和五氯酚产品中杂质二噁英和多氯苯并呋喃的平均含量分别为 $15.76 \sim 25.47 \mu\text{g/g}$ 和 $2.26 \sim 4.74 \mu\text{g/g}$ (包志成等, 1995)。因而,二噁英和苯并呋喃作为这两种农药产品的杂质衍生物,目前,我国年产生量约为 90kg。

由于 POP 物质的毒性、持久性和生物蓄积性,上述 POPs 物质的生产和使用曾经和正继续对我国人体健康和环境造成严重污染危害。例如,DDTs 对生态环境的污染是世界各国普遍关注的问题之一。我国 20 世纪 80 年代中期以前大量使用 DDTs 曾对土壤、地表水系造成严重污染,作物、肉类、蛋禽类和牛奶中 DDTs 残留量超标。尽管 DDTs 现已禁用多年,但由于其环境持久性,至今在我国部分沿海地区的水体和底泥中仍维持一定残留水平。

1.3 河口滨岸带水环境中 POPs 的研究进展

河口滨岸带是重要的交通、商业枢纽,也是高度城市化、工业化的地区,同时作为海陆作用的交互地带,又是一个环境脆弱带和敏感区,极易受人为活动的干扰和破坏。据统计,世界上有 2/3 的大城市和 1/2 左右的工业城市集中分布在河口滨岸带地区,作为优先控制污染物,POPs 在海洋环境中尤其是在位于大城市区及工业发达地带附近的河口、内湾、海域的水体、沉积物及生物中都有不同程度的检出。因此,研究 POPs 在滨岸带水环境中的迁移转化及其生态效应,对掌握 POPs 的行为,控制 POPs 污染具有重大意义(杨毅等, 2003)。

1.3.1 POPs 的来源及其判别

POPs 由于其在溶解态和颗粒态之间的分配特性,一般以城市污水、工业废弃物的形式,通过大气降尘、降雨、洪水和河流输入等地表径流的途径进入水体之中。

1.3.1.1 PAHs

PAHs 的来源分为天然和人为的两大部分,植物和微生物的内源合成、火山活动等产生了环境中天然的 PAHs,但人类活动是 PAHs 的主要来源。人为 PAHs 主要

源于天然有机物（如煤、石油等）的高温裂解。水体中 PAHs 主要源于煤焦油、沥青、页岩油、碳墨、废物及各种工业矿物油的渗漏。由燃烧而来的 PAHs 主要通过大气和河流两种途径输入滨岸带水环境中；其不完全燃烧排放物进入滨岸带上空，经雨水和颗粒物沉降而转移到海洋中；其次，石油开采、工农业废水及生活污水向海洋排放、海上船舶泄漏等，均能使 PAHs 进入滨岸带水环境中。

PAHs 的组分是复杂难辨的，为了方便讨论，有时将其中的 3 环到 5 环的化合物依分子量区分，划分为几个组分：M178=蒽+菲；M202=芘+荧蒽；M228=苯并[a]蒽+屈；M252=苯并[b]荧蒽+苯并[k]荧蒽+苯并[a]芘；M276=茚并[1,2,3-(d)]芘+苯并[ghi]芘。这些化合物组合被认为是有效的物质来源指示，因为菲系列化合物（即 3 环化合物）呈相对优势分布（相对 4 环化合物）时，则表明了以石油源的输入为主的物源特征（Colombo et al., 1989; Wagrowski et al., 1997）。据文献报道，汽油燃烧释放的生成物和烟道颗粒物中，分子量为 220 和 228、252 的 PAHs 组分占优势；炉煤灰中，分子量为 220 和 252 的 PAHs 组分占优势；燃料油中，则以分子量为 178 的 PAHs 组分占优势（Sicre et al., 1987）。

为了判别 PAHs 的来源，国内外学者们提出了许多有意义的指数。Garrigues 等人（1987）提出用菲/蒽、荧蒽/芘、2-3 环化合物总量和 4 环以上化合物总量等比值来估测滨岸带水环境中 PAHs 的来源。当菲/蒽 >15 、荧蒽/芘 <1 、2-3 环化合物总量和 4 环以上化合物总量比值较高时，往往指示着石油源的输入，而菲/蒽 <10 、荧蒽/芘 >1 、2-3 环化合物总量和 4 环以上化合物总量比值较低时，则体现了不完全燃烧过程的贡献。根据菲/蒽以及荧蒽/芘的值，可以得知，地中海大多数地区的沉积物中 PAHs 以煤型燃烧为主要来源（Benlahcen et al., 1997），长江口滨岸带沉积物中则以来自石油的污染物为主（刘敏等，2001）。由于烷基化 PAHs 及低分子量 PAHs 主要来源于石油及其产品，尤其是精炼产品，基本上是由烷基化 PAHs 及其低分子量（LMW）PAHs 组成；而矿物燃料燃烧及工业活动等焦化过程是非烷基化 PAHs（即所谓母体 PAH）及高分子量（HMW）PAHs 的主要来源。因此，可将烷基化与非烷基化 PAHs（alkylated/non-alkylated PAH）及低分子量与高分子量 PAHs 比率（LMW/HMW PAHs）作为考察 PAHs 来源的指标（袁东星等，2001）。Paul 提出用 Σ PAH/TOC 等参数作为依据来检测 PAHs 的时间变化及来源，还可为在海上勘探石油提供依据。另外，还有人根据某些化合物如菲、蒽、荧蒽、芘等的相对含量变化，或荧蒽与芘随深度变化的规律性来判断 PAHs 的来源（Maaher, 1992）。总之，类似的指数很多，但单一指数无法得到可靠的结果，因此，在这方面的研究还需长足发展、综合考虑从而为环境保护等方面工作提供有效依据。

1.3.1.2 含氯有机物

尽管大多数国家已经禁止了 PCBs 的生产, 但估计自 1930 年以来世界上 PCBs 的累积产量为 100 万 t, 其中一半以上已经进入垃圾堆放场和被填埋, 它们相当稳定, 而且释放很慢。其余的大部分通过下列途径进入滨岸带水环境: ① 随工业废水进入河流和沿岸水体; ② 从非密闭系统或在垃圾堆放场的渗漏; ③ 由于焚化含 PCBs 的物质从而释放至大气中, 这些释放至大气的 PCBs 经干沉降和湿沉降作用转入滨岸带水环境中。因此, 进入环境中的 PCBs 的最终贮存库主要是河流和滨岸带水环境的沉积物。它们在环境中稳定, 只有很少部分通过生物作用以及光降解作用发生转化。

α -HCH 和 γ -HCH 在土壤、水及空气中广泛分布, 二者之比可作为追踪林丹的释放源和 HCHs 的迁移指标 (Li et al., 1998)。混合六六六中 α -和 γ -HCH 之比大约在 3~7 之间, 大于或小于这一范围都说明了发生了环境的变化。Iwata 等人认为, 根据 HCHs 的挥发性 (亨利常数和蒸汽压), 它们很可能有选择性的被损失从而进入大气抑或留在海洋之中 (Iwata et al., 1993a; 1993b; 1995)。因此, 这些过程也取决于周围的环境。 α -HCH 比 β 、 γ -HCH 具有较高的亨利常数和蒸汽压 (Suntio et al., 1988), 因而, 大气迁移对于该种 HCH 物质来说是较为重要的过程, 这就可以解释为什么在远离污染源的沉积物中也会存在较高 α -HCH (Villeneuve et al., 2002)。

DDE/DDT 的比值可以用来指示 DDT 的输入是最近还是过去发生的 (Chernyak et al., 1995; Iwata et al., 1995; McConnell et al., 1996)。由于 p, p'-DDE 是 p, p'-DDT 的降解产物, 且 p, p'-DDE 在 DDT 的技术含量中本是不存在的, 较高或是较低的比值就可以指示出输入时期的新旧。较高的 DDE/DDT 比值也可能是受大气长距离迁移的影响而造成的, 原因在于 p, p'-DDE 相对于 p, p'-DDT 更具大气迁移的效力 (Willett et al., 1998)。

1.3.2 POPs 的分布与累积特征

1.3.2.1 水相

POPs 在水中的溶解度很小, 因而, 在滨岸带表层水中浓度通常较低。在滨岸带水环境中, 河流的输入是十分重要的来源, 故河口处 POPs 含量要比开阔海中高, 且其浓度随离河口距离的增加而减少。一般来说, 靠近河口、工业发达地区、油田和排污口等其他污染源的海水中 POPs 的浓度较高, 由于大气输入, 水微表层中 POPs 含量比水中高得多, 而近海底的水中 POPs 的含量则比表层水中含量高, 原因在于底部沉积物颗粒的再悬浮作用所至。由于海水环境中存在“盐析效应”, PCBs 等持