黄海、东海及其邻近海域沉积物中的典型持久性有机污染物

王国光¹, 刘巧灵², 冯丽娟¹, 蔡敬帅¹, 李先国^{1*}

1. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100

2. 湖南科技职业学院药学院, 长沙 410004

*通讯作者, E-mail: lixg@ouc.edu.cn

收稿日期: 2017-06-29; 接受日期: 2017-09-21; 网络版发表日期: 2017-11-03

国家自然科学基金(编号: 41276067)资助项目

摘要 有机氯农药、多氯联苯、短链氯化石蜡、多溴联苯醚和全氟化合物等典型持久性有机污染物(POPs)可由释放源经河流输入、土壤表层冲刷、大气沉降等途径进入海洋。由于其疏水性和亲脂性, 它们易与有机质含量较高的颗粒物结合, 最终埋藏在沉积物中, 且被生物吸收后易于富集在脂含量较高的组织中。沉积物上的POPs在一定气象和环境条件下, 又可能经再悬浮等方式重新进入水体, 造成水体二次污染。POPs具有持久性、生物富集和放大性、长距离迁移以及环境毒性等特点, 进入海洋后引起的海洋环境污染问题是影响我国海洋环境安全的一个重要因素。本文总结了黄海、东海及其邻近沿岸海域沉积物中上述几类典型的遗存和新型POPs的污染特征, 归纳了其在海洋中的来源、由陆地向海洋的迁移机制, 以及部分污染物的生态风险评估, 并对未来亟需开展的研究进行了展望。

关键词 黄海、东海沉积物, 有机氯农药, 多氯联苯, 短链氯化石蜡, 多溴联苯醚, 全氟化合物

1 引言

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)因其环境持久性和生态、生物毒性引起了人们的广泛关注。POPs大多具有高脂溶性和半挥发性, 容易在食物链中富集和放大, 且能够通过大气和水体长距离迁移, 对全球环境和人类健康造成巨大威胁^[1,2]。在过去的几十年, 随着全球经济的快速发展、人为活动的不断加剧以及空前的城市化和工业化, 大量的POPs释放到周围环境中, 通过各种途径进入食物链, 因而在生物和非生物介质中都被广泛检出。由于

其污染的严重性和复杂性, 最近数十年POPs已成为全球环境科学研究的热点之一。2004年, 《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》正式生效, 12种POPs被纳入公约管控名单, 包括氯丹、艾氏剂、滴滴涕、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、六氯苯、多氯联苯、灭蚁灵、毒杀芬、多氯代二苯并-对-二噁英和多氯代二苯并呋喃。这些物质已经被禁止生产, 在环境中被称为遗存POPs (legacy POPs)。2009年, 斯德哥尔摩公约新增全氟辛烷磺酸及其盐类、全氟辛烷磺酰氟、商业五溴联苯醚、商业八溴联苯醚、开蓬、林丹、五氯苯、 α -和 β -六六六、六氯联苯等9类物质, 称为新型

引用格式: 王国光, 刘巧灵, 冯丽娟, 蔡敬帅, 李先国. 黄海、东海及其邻近海域沉积物中的典型持久性有机污染物. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1284–1297
Wang G, Liu Q, Feng L, Qi J, Li X. Typical persistent organic pollutants (POPs) in sediments from the Yellow and East China Seas and adjacent coastal areas, China. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1284–1297, doi: [10.1360/N032017-00097](https://doi.org/10.1360/N032017-00097)

POPs (emerging POPs), 也已经被禁止生产. 目前, 短链氯化石蜡、硫丹及六溴环十二烷也被正式列入公约管控名单中, 被禁止生产. 另外还有更多的新型POPs正在研究和评估中.

研究表明, 海洋是POPs的重要储库之一, 尤其是边缘海^[3-5]. 由于POPs具有疏水性, 辛醇-水分配系数 ($\log K_{ow}$) 在3.0~10.0之间^[6,7], 因而易与有机质结合, 经河流输入、地表冲刷以及大气沉降等途径进入海洋后, 主要吸附在水体悬浮颗粒物上, 最终沉降、埋藏在沉积物中; 且很多情况下, 其分布受控于颗粒物和/或沉积物的总有机碳(TOC)含量. 一定气象和环境条件下, 沉积物中的POPs又有可能经再悬浮等方式重新释放到水体之中, 造成水体的二次污染^[8]. 此外, 海洋植物和动物在生长或摄食过程中, 可通过各种途径摄入海水或沉积物中的POPs使其在体内富集, 并且沿食物链生物迁移和放大^[9], 最终危害海洋生态系统和人类健康. 因此, 研究海洋沉积物中POPs的来源和迁移转化途径, 对于海洋环境的保护具有重要意义.

黄海和东海是我国两个重要的西太平洋边缘海, 其沿岸地区经济比较发达, 且城市化和工业化进程较快, 导致黄海、东海海洋环境负荷不断加重. 此外, 黄河和长江每年向黄海、东海输送的河流沉积物占全世界河流向海洋输送量的10%^[10,11], 吸附在其上的POPs也随之被输送入海. 同时, 黄海、东海也是亚洲大陆气溶胶向西北太平洋输送的必经之地, 大量的大气颗粒物及其吸附的POPs通过干、湿沉降等方式进入该海域^[11,12]. 黄海、东海及其沿岸区域因而成为POPs的重要的“汇”. 本文总结了黄海、东海及其邻近沿海岸域沉积物中比较普遍关注的几种典型的遗存和新型POPs的最新研究进展, 包括有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)、多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)、短链氯化石蜡(short-chain chlorinated paraffins, SCCPs)、多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)和全氟化合物(perfluoroalkyl chemicals, PFCs), 归纳了其污染分布特征、来源和迁移机制, 以及部分污染物的生态风险评估, 为今后相关研究的开展提供参考.

2 研究区域简介

本综述主要涵盖黄海、东海及其邻近沿海岸域的研究成果, 该区域及其主要洋流分布如图1所示.

图1 研究区域及主要的洋流分布(根据文献[13]改绘). YSCC: 黄海沿岸流, YSWC: 黄海暖流, KCC: 韩国沿岸流, ZFCC: 闽浙沿岸流, TaWC: 台湾暖流, TsWC: 对马暖流, KC: 黑潮(网络版彩图)

2.1 黄海、东海气候特征

黄海位于温带区域, 属于东亚季风气候, 具有明显的季节性变化. 冬季, 南、北黄海海域分别盛行北风和西北风, 风力强劲, 持续时间较长(9月~次年4月), 12月为其高峰期, 期间常有寒潮侵袭; 夏季则盛行偏南风, 风力较弱, 持续时间短(7、8月), 并有台风过境^[14,15]. 此外, 南、北黄海年降水量存在很大差异, 北部海域年平均降水量为500 mm, 南部则高达1000 mm; 6~8月为雨季, 降水量占全年的50%以上^[15].

东海西侧近岸海域地处北亚热带海洋季风气候区, 降水充沛、四季分明, 春夏降水较多, 秋冬则相对干燥, 且气温随季节变更也有明显的冷热交替过程. 因其地理位置和季风影响, 东海近岸海域的气候具有海洋性和季风性的双重特性, 夏季受海陆气温差异影响, 盛行东南风, 而冬季受来自西伯利亚的寒风影响, 盛行西北风^[16,17].

上述气候特征, 特别是季风特征, 对于POPs通过大气向黄海、东海的输送起着非常重要的作用.

2.2 黄海、东海洋流分布

黄海的洋流体系主要包括西北流向的黄海暖流(YSWC)和南向的黄海沿岸流(YSCC), 它们形成一个

逆时针的环流系统(图1). YSWC是沿太平洋西部“第一岛链”北上的黑潮(KC)的一个分支, 携带高温高盐水进入南黄海. 冬季, YSWC沿黄海海槽西侧北上, 由表及底占据黄海中部海域; 同时, 受寒冷、强劲的西北风影响, 黄海近岸水温急剧下降, 形成南下的YSCC, 属寒流性质的洋流^[18,19]. 到了夏季, KC影响大大削弱, YSWC几近消失, 而冬季冷却和垂直混合作用所形成的冷水则保留在黄海中部温跃层以下区域^[14,18], 形成夏季著名的黄海冷水团.

东海洋流体系主要包括黑潮(KC)、浙闽沿岸流(ZFCC)和台湾暖流(TaWC). KC是一支西北太平洋的西边界强流, 是北赤道流的一个向北分支的延伸, 携带着高温高盐水经菲律宾, 从中国台湾东岸沿东北方向进入东海, 具有明显的冬季强夏季弱的特征^[20]. ZFCC是一支主要流经长江口附近海域的沿岸流, 而TaWC起源于台湾东南和巴士海峡以东海域, 沿东北方向由台湾海峡进入东海. TaWC一直北上到达长江口附近海域, 受长江冲淡水及YSCC的影响, 转向东流向济州岛西南海域^[21]. 冬季在强劲西北季风的影响下, 南向的ZFCC增强, 北向的TaWC减弱, 导致ZFCC携带着来自长江的低盐水和泥沙沿着浙江和福建沿岸向南流动; 而夏季则受东南季风的影响, 南向的ZFCC减弱, 北向的TaWC增强占据主导地位, 携带着大量的高温高盐水向东北方向延伸, 最远可达济州岛附近^[20,22,23]. 总的来说, 黄海、东海洋流体系主要是由东侧北上的KC、TaWC和YSWC以及西侧南下的YSCC和ZFCC组成的气旋式“涡旋”, 这对沉积物通过河流向黄海、东海的输运与沉积, 以及污染物在海洋系统中的迁移起着非常重要的作用^[20,24]. 相对来说, 对马暖流(TsWC)和韩国沿岸流(KCC)对黄海、东海沉积环境的影响较弱.

3 氯代POPs的研究进展

3.1 OCPs

OCPs是一种典型的氯代POPs, 其中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)生产和使用量最大, 同时也是研究者最为关注的. HCHs和DDTs具有理化性质稳定、脂溶性高、水溶性低、半衰期长等特点, 毒理学研究表明, 其对生物体能够产生致畸、致癌、致突变等效应, 对生态环境和人体健康造成直接或潜在的风险^[25,26]. 虽然许多国家在20世纪70年代已禁止生产和使用HCHs

和DDTs, 但在各种环境介质中仍能普遍检测出, 因此仍然是环境科学研究的一个热点. 研究表明, 污染源释放的HCHs和DDTs可经河流的输入、大气的迁移与沉降、土壤的表面冲刷进入海洋, 最终随颗粒物的沉降而埋藏在沉积物中^[27,28]. 另外, 在一定的水动力条件下, 埋藏在沉积物中的HCHs和DDTs又可释放到上覆水中^[29].

如图2^[11,27,30-37]所示, HCHs和DDTs的含量在不同区域表现出巨大差异. 在黄海及附近海域, DDTs污染最严重的区域位于胶州湾, 其含量均值约为 10.3 ng g^{-1} (干重, 以d.w.表示), 主要归因于周边地区过去农业生产所使用的大量农药以及发达的航运业(DDTs长期被用于船舶油漆防污剂)^[30]. 另外, 胶州湾是一个半封闭海域, 与开阔海域之间的物质交换较慢也可能是原因之一. HCHs污染最严重的是青岛沿岸海域, 均值含量约为 $8.08 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$, 主要来源于青岛地区河流的输入以及污染土壤的表面冲刷^[31]. Hu等^[11]对北黄海和南黄海沉积物中的DDTs和HCHs进行了研究, 发现其含量总体呈现出由近岸向远岸减少的趋势, 表明陆源输入具有重要贡献.

东海及其邻近河口地区, DDTs和HCHs的总量范围为 $1.2 \sim 15.3 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$, DDTs的最高值位于长江口^[32], 而HCHs的最高值位于闽江口^[38](图2). 整体上含量明显高于黄海地区, 可能与长江和闽江流域的经济发展程度密切相关. 另外, 长江三角洲地区是我国比较重要的农产品生产基地, 农药的历史使用量占我国之最^[39,40], 发达的航运业也是DDTs含量高的原因. 整个东海区域OCPs的含量呈现出由长江口向南逐渐减少的趋势, 表明长江的输入起着重要作用. 综合以上两个海域可以发现, 黄海、东海地区DDTs的含量总体都高于HCHs, 这与DDTs在中国大量的生产和使用有关. 此外有研究表明, 环境介质中HCHs的可降解能力要高于DDTs^[7,41].

风险评估低值(ERL, 生物效应几率<10%)和风险评估中值(ERM, 生物效应几率>50%)可以用来指示沉积物的生态风险程度^[42]. 沉积物中污染物的浓度低于其ERL值时, 表示该物质不会对其周围环境产生生态风险; 位于ERL和ERM值之间时, 表示该物质产生生态风险的概率非常小; 高于ERM值时, 表示该物质对周围环境具有显著的生态风险^[43]. 黄海沉积物中DDTs的含量低于其ERL值($1.6 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$)^[44], 且临近沿岸区域

图2 黄海、东海及其邻近沿岸海域沉积物中HCHs、DDTs和硫丹的平均含量^[11,27,30-37] (网络版彩图)

沉积物中的含量整体位于其ERL和ERM值($46.1 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$)^[44]之间,同时HCHs的值也位于其ERL ($0.32 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$)和ERM值($1.0 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$)^[44]之间(除青岛沿海区域之外),表明黄海海域及其沿岸区域沉积物中的DDTs和HCHs不会产生显著的生态风险。但是,综合考虑DDTs和HCHs对人体和环境的危害,以及其在环境中的持久性,对黄海及其沿岸地区DDTs和HCHs的污染仍要加强监测和管理。对于东海来说,长江口和闽江口地区HCHs的含量明显高于其ERM值,但整个区域的DDTs均位于其ERL和ERM值之间,表明东海地区存在一定的HCHs潜在生态风险。由于长江每年向东海沿岸输入大量的物质(包括其中的DDTs和HCHs),因此,仍然需要密切关注东海及其沿岸海域中DDTs和HCHs的累积污染状况。

除DDTs和HCHs这两种研究比较广泛的OCPs以外,硫丹作为一种人工合成的OCPs,被广泛地应用于农业,且目前法律仍旧允许其使用。我国于1994年开始生产硫丹,最初是为了控制棉花中的棉铃虫。1998年硫丹开始逐渐地应用于其他农作物,如小麦、茶叶、苹果等,年使用量由1994年的1400吨增加到1998年的3000吨,此后趋于一个比较稳定的值^[45]。商业生产的硫丹主要 α -硫丹和 β -硫丹,比例约为7:3^[46]。由于 α -硫丹和 β -硫丹具有不同的物理化学性质,因而导致其在环境介质中的行为存在较大的差异。研究表面,相比于 α -硫丹, β -硫丹的毒性偏小^[47],但其在沉积物中具有更长的持久性和更高的渗透速率^[48]。我国对东部边缘海沉积物中硫丹的环境行为研究较少,目前主要集中在长江口及其附近的东海内陆架地区。Zhou等^[27]研究了长江

口及东海近岸表层沉积物中硫丹的污染状况,其含量范围为检测限 $\sim 0.23 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ 之间,均值为 $0.12 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ (图2)。与国内外其他海域相比,硫丹在长江口及东海近岸沉积物中的污染程度整体呈现出中等偏高的水平。对硫丹进行水平分布分析,结果显示,硫丹的高值位于长江口及东海的近岸区域,整体呈现出由近岸向远岸递减的趋势,表明陆源的输入是东海沉积物中硫丹的主要来源。此外,硫丹的含量由长江口向南沿着东海内陆架呈现出递增的趋势,该分布模式主要受长江的输入及东海洋流的影响。夏季,东海盛行西南季风,长江冲淡水及ZFCC强度减弱,长江输送的沉积物暂时性的沉积于长江口地区^[49]。而到了冬季,东海盛行东北季风,风力强劲,导致沉积于长江口的细颗粒沉积物重新悬浮,在ZFCC的驱动下向南输送^[49]。但由于受到北向的TaWC的阻隔,沉积物的输送被限制在东海内陆架区域,且向南输送的能力随着离长江口的距离的增加而减弱^[50]。因此,长江口及东海内陆架地区沉积物中硫丹的含量整体呈现出“带状”分布。

3.2 PCBs

PCBs是一类具有广泛用途的含氯有机化合物,其工业化生产始于20世纪30年代^[51]。按照分子中氯原子取代位置及数量的不同,PCBs共有209种单体。由于PCBs具有低的电导率和良好的化学稳定性(阻燃、抗热解、抗氧化),在过去的几十年被广泛应用于电容器、变压器绝缘液以及油墨添加剂和增塑剂等^[52,53]。研究表明,PCBs在一些远离排放源的偏远地区甚至北极地区都被检测出^[54]。毒理学研究发现,PCBs具有很高的生物累积因子,且在生物体内的半衰期长达1~10年,对生物体的危害巨大^[55]。因此,自20世纪70年代起,PCBs在世界各地陆续被禁止生产和使用。我国在1965~1974年间共生产PCBs约10000 t,其中I号PCBs(三氯联苯为主)9000 t,主要用于电力设备;II号PCBs(五氯联苯为主)1000 t,主要用作油漆添加剂^[56]。

黄海、东海海域沉积物中PCBs的含量呈现出明显的区域性差异(图3)^[52,53,57-66]。黄海及其邻近海域PCBs含量的最高值位于胶州湾,均值达到 $10.3 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$,约是其他地区含量的3~10倍^[57]。东海及其邻近海域PCBs含量的最高值位于浙江的乐清湾,其均值约为 $14.1 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ ^[58]。浙江台州曾一度是我国比较著名的电子垃圾拆解地区,落后的拆解技术(酸洗、露天焚烧等)以及非法电子垃圾进口导致PCBs的大量释放,在台

图3 黄海、东海及其邻近沿岸海域沉积物中PCBs的平均含量^[52,53,57-66] (网络版彩图)

州地区的各种环境介质中(如水体、沉积物、生物体等), PCBs的含量普遍偏高^[67-69]。在整个研究区域, 沉积物中PCBs的含量从高到低依次为港湾>河流>沿岸海域>开阔海域, 表明陆源输入是海洋沉积物中PCBs的主要来源。另外, 在时间尺度上, 黄海沉积物中PCBs的含量在2004~2011年间总体呈现减小的趋势^[53,59]。东海沉积物中PCBs的含量在2007~2011年间也出现类似的降低趋势^[52,60], 归因于我国自1974年起已禁止生产和使用PCBs, 以及对PCBs污染地区的修复和加强管理。但是, Duan等^[52]和Zhang等^[70]研究发现, 近年来沉积物中高氯PCBs单体(主要是6~8Cl CBs)的比例不断增加。研究表明, 高氯PCBs可在许多高温工业过程(如炼钢和水泥生产)、废弃物焚烧以及汽车尾气排放过程中非故意产生^[71-74]。环境介质中的高氯PCBs与近年来不断增加的人为活动有着密切关系。

偏最小二乘统计分析对黄海、东海表层沉积物中PCBs的来源研究^[52,53]表明, 南黄海表层沉积物中的PCBs, 60.5%来源于工业或其他高温过程非故意产生, 24.0%来源于(遗存)国产5Cl PCBs, 15.5%来源于河流输送入海的(遗存)3Cl PCBs。虽然无大的河流直接注入南黄海, 且远离污染较为严重的渤海, 但是大量研究表明, 黄河输送的沉积物可以在渤海沿岸流和YSCC的作用下由渤海迁移到南黄海, 同时长江输送的沉积物也可在长江冲淡水 and YSWC的作用下被运输到南黄海^[24,75]。此外, 南黄海位于来自中国东北地区大陆气流的顺风区, 当冬季东北季风盛行时, 大气中颗粒物吸附的POPs被迁移到南黄海上层空气中, 通过大气的干、湿沉降进入南黄海水体中, 最终埋藏在沉积

物中^[3,11]。因此, 大气的沉降和水动力的转移是南黄海沉积物中POPs的两个重要输入路径。Duan等^[53]研究发现, 在从释放源到南黄海的迁移过程中, 大气沉降输送占84.5%, 地表冲刷和河流输送占15.5%。而东海毗邻我国经济最为发达的长江三角洲, 且长江每年向东海输送大量的物质, 受陆架近海环流作用, 河流陆源输入的影响主要局限于河口-东海内陆架, 北向的TaWC总体阻隔了长江入海POPs向东部陆架海的扩散^[11,76]。另外, 东海位于东亚大陆气流向西北太平洋迁移的路径上, 受东亚冬季风的影响, 气体颗粒物吸附的大量POPs通过大气长程传输到东海地区, 因此大气沉降也有可能成为东海开阔海域POPs的重要来源^[12,77]。Duan等^[52]研究表明, 东海内陆架泥质区表层沉积物中的PCBs, 64.4%来源于地表径流输送入海的(遗存)工业合成PCBs(3Cl PCBs为主), 21.8%来源于大气沉降输送(5Cl PCBs为主), 13.8%来源于沿岸人为活动非故意产生的直接排放高氯代PCBs。

基于PCBs来源于陆源以及迁移过程中主要吸附于有机质含量高的颗粒物上这一假设, Fan等^[78]借助陆源有机质的生物标志物(C27+C29+C31长链正构烷烃)研究了东海内陆架不同区域中PCBs的来源, 发现东海内陆架以北纬29°N为界分成南、北两个区域, 北部内陆架沉积物中的PCBs主要来源于长江的输入, 南部区域主要受近岸地区直接排放的影响, 而济州岛西南泥质区主要来自于大气沉降输入。

3.3 SCCPs

氯化石蜡(chlorinated paraffins, CPs)是一组人工合成的直链正构烷烃氯代衍生物, 即多氯代烷烃, 分子式为 $C_xH_{(2x+2)-y}Cl_y$, 其中氯的含量在30%~70%之间^[79]。按照碳链的长度, CPs可分为短链氯化石蜡(SCCPs, 链长为10~13个碳原子)、中链氯化石蜡(MCCPs, 链长为14~17个碳原子)和长链氯化石蜡(LCCPs, 链长为18~30个碳原子)。由于具有挥发性低、阻燃、电绝缘性好等性质, CPs被广泛应用于塑料添加剂、阻燃剂、金属加工润滑剂、密封剂以及黏合剂等^[80]。从20世纪30年代起, 世界上就已有工业生产CPs, 我国则从20世纪50年代末开始生产。近年来, 随着国内塑料行业的迅速发展, CPs的生产和使用量急剧增加。据文献报道, 我国CPs的年生产量估计约为20万吨^[81], 但实际产量可能远高于此。相比之下, SCCPs具有更高的长距离迁移能力以及生物累积性, 且生态毒性相对较大^[82],

因此, 其在环境介质中的存留已引起全世界卫生组织和环境研究者的关注. 但是, 由于氯原子可能的位置变化、氯化比例的不固定以及碳原子的不同手性, 使得正构烷烃在氯化过程中会产生复杂的同系物和异构体, 这必然导致SCCPs的样品前处理及分离鉴定过程中存在很大的困难. 此外, 由于SCCPs目前缺乏统一的标准品, 因此定量分析都采用商品SCCPs混合物. 但是, 不同单体具有不同的物理化学性质, 使其在检测仪器上的响应值可能会差别很大. 如果实际样品中SCCPs的单体与所用标准品不一致, 对其定量可能会产生很大偏差^[83]. 因此, 建立准确可靠的SCCPs定量分析方法也是目前研究的一个重点, 这也是导致其相对于其他POPs来说研究较少的原因. 目前, 我国关于沉积物中SCCPs的环境数据不多, 主要集中于渤海及其邻近沿岸地区. 因此, 本文也归纳总结了渤海地区SCCPs的污染状况.

如图4^[80,84-90]所示, 大连湾沉积物中SCCPs的平均含量为4040 ng g⁻¹ d.w., 明显高于锦州湾(平均值为667 ng g⁻¹ d.w.)^[84]和黄海、东海其他海域, 表明大连湾地区受工业生产的影响比较显著. 渤海近岸、辽河口、大辽河入海口、辽东湾和莱州湾表层沉积物中SCCPs的含量分别介于97.6~1760 ng g⁻¹ d.w.^[85]、64.9~1680 ng g⁻¹ d.w.^[86]、64.9~407 ng g⁻¹ d.w.^[91]、65.0~541 ng g⁻¹ d.w.^[87]和1.0~1200 ng g⁻¹ d.w.^[92]之间, 整体呈现出河口和近岸高于港湾的趋势. 相对于欧美地区^[93-95], 我国渤海地区SCCPs的含量整体较高, 表明我国SCCPs的污染相当严重. Tang等^[94]研究发现, 渤海及其邻近沿岸地区的SCCPs主要来源于工业品CP-42、CP-52和CP-72的使用, 其在该地区的年生产量分别约为1.8、3.9和5.5万吨.

相对于近岸地区来说, 远岸沉积物中SCCPs的含量约低1~2个数量级(图4), 表明在海洋中只有小部分的SCCPs由近岸迁移到远岸. Zeng等^[3]对渤海、黄海表层沉积物进行的大规模采样分析发现, SCCPs的含量为14.5~85.2 ng g⁻¹ d.w., 整体呈现出随着离岸距离的增加, SCCPs的含量逐渐减少, 表明陆源的输入是渤海、黄海沉积物中SCCPs的主要来源. 在渤海、山东半岛地区有中国最大的氯化石蜡生产基地, 而辽东半岛是中国的老工业基地, SCCPs的高值也在这两个半岛的近岸海域被检出, 因此SCCPs的生产厂和近岸地区的工业活动是环渤海地区SCCPs的两个重要释放源.

图4 黄海、东海及其邻近沿岸海域沉积物中SCCPs的含量和构成^[80,84-90] (网络版彩图)

而在黄海, SCCPs的高值位于远离沿岸的中部泥质区. 该地区受黄海冷水团的影响, 南向的YSCC和北向的YSWC输送而来的细的沉积物颗粒易于聚集在此地, 且沉积物中TOC含量比较高^[11,95], 从而导致其吸附的大量SCCPs被迁移到中部泥质区. 此外, 黄海位于亚洲大陆气流的顺风区^[96], 大气沉降也可能是黄海沉积物中SCCPs的一个重要输入途径. 类似地, 东海表层沉积物中SCCPs的含量为5.8~64.8 ng g⁻¹ d.w., 整体呈现出由近岸内陆架向远岸开阔海域逐渐减少的趋势^[80,97]. Zhao等^[80]采用沉积物中路源有机质的多种标志物(C27+C29+C31长链正构烷烃、 $\delta^{13}\text{C}$ 和C/N)研究了东海表层沉积物中SCCPs的来源及迁移路径, 结果显示, SCCPs的来源存在区域性差异: (1) 长江的输入以及沿岸人为活动的直接排放是东海内陆架海域SCCPs的重要来源, 输入入海的SCCPs在南向的ZFCC的驱动下向南迁移, 由于北向的TaWC的阻隔作用, SCCPs向南迁移的能力逐渐减弱, 且很难由东海内陆架向东部外陆架迁移; (2) 济州岛西南泥质区中的SCCPs主要来源于大气长距离迁移的干、湿沉降. 大量研究表明, 随着碳链长度以及氯原子个数的增加, SCCP单体的溶解度和挥发性逐渐减少, 即低分子量单体更易于被长距离迁移(包括大气和海洋洋流的输运), 而高分子量单体易于沉积在离释放源较近的近岸地区^[3,98,99]. SCCPs单体组成的差异表明, 渤海、黄海、东海表层沉积物中的SCCPs主要受沿岸释放源的影响, 且在由沿岸释放源向海洋的迁移过程中发生了SCCPs单体的分馏, 即低分子量单体(以5氯取代C10链SCCPs为主)的相对含量逐渐增加^[80,97]. 另外, Zeng等^[3,97]也对黄海、东海

柱状沉积物样品中的SCCPs进行了分析,研究了其潜在的历史输入趋势及埋藏后的降解潜能。研究发现,黄海、东海上层柱状沉积物中SCCPs的含量普遍高于下层,这与近年来我国SCCPs的大量生产和使用一致。此外,随着深度的增加,低氯代短链单体的相对含量增加,而高氯代长链单体的相对含量降低,表明高氯代长链SCCPs埋藏在沉积物后可能发生了生物降解,生成低氯短链SCCPs^[100],或在沉积柱中低氯代短链SCCPs更易于向下迁移^[101]。

4 溴代POPs的研究进展

PBDEs是一种典型的溴代POPs,具有阻燃效率高、热稳定性好、对材料性能影响小、价格便宜等特点,因而作为全球用量最大的溴系阻燃剂被广泛应用于建材、家具、纺织、电子电器等行业^[102]。PBDEs主要有3种商品化产品:商业五溴联苯醚,其中BDE-47和BDE-99的含量约占70%;商业八溴联苯醚,其中以BDE-183为主,约占总含量的40%;商业十溴联苯醚,其中98%是BDE-209^[103]。2000年我国PBDEs的年产量达到10000 t,以商业十溴联苯醚为主^[104]。然而,近年来随着电子电器行业的迅猛发展,PBDEs的生产和需求量急剧增加。据报道,中国PBDEs消耗量的年增长率达到7%,已成为全世界消耗量最大的国家之一^[105]。作为一种添加型溴系阻燃剂,PBDEs在产品的生产、使用及处理过程中易于挥发、渗出等方式释放到周围环境中。研究表明,PBDEs在大气^[106]、水体^[107]、沉积物^[108]、土壤^[109]及生物体^[110]甚至人体中^[111]都被广泛检出。毒理学研究发现,PBDEs具有神经毒性、对甲状腺激素产生干扰,且妨碍人类和动物脑部及中枢神经系统的正常发育^[112]。此外,PBDEs在相关产品的制备、燃烧及高温分解时产生剧毒致癌物——溴代二噁英类物质^[113],对环境和人体产生巨大危害。2009年5月斯德哥尔摩公约缔约方大会第四届会议上,通过了禁止生产和使用商业五溴和八溴联苯醚的决议,同时商业十溴联苯醚也被列入待审查的名单中。

目前,我国对环境介质中的PBDEs已进行了大量研究,主要涉及其环境分布、污染特征、环境行为与归宿以及人体暴露等。黄海及其邻近海域,PBDEs污染最为严重的区域位于大沽河入海口(Σ PBDEs(除BDE-209): $0.65 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$; BDE-209: $3.27 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$)^[8]、黄河河口(Σ PBDEs: $0.69 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$; BDE-209: 2.79 ng g^{-1}

d.w.)^[114]及桑沟湾(Σ PBDEs: $0.52 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$; BDE-209: $3.66 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$)^[108](图5)^[8,105,108,114~117],其含量约是其他区域的10~100倍。大沽河入海口及黄河口表层沉积物中高含量的PBDEs可能归因于河流流经区域不断增加的人为活动^[8]。但是,令人惊奇的是,桑沟湾表层沉积物中PBDEs的含量异常高于其附近的胶州湾、套子湾和四十里湾。Wang等^[108]研究发现,沽河是桑沟湾最主要的输入河流,流域内大量的生活和工业废水被输送到桑沟湾,约占湾内污染总量的90%。此外,桑沟湾西北海域建有一个大型的多功能港口,大规模的海上交通和船舶活动也可能导致该地区PBDEs的严重污染。与近岸地区相比,南黄海表层沉积物中PBDEs的含量明显偏低, Σ PBDEs和BDE-209分别为 0.24 和 $0.65 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ ^[115],表明陆源的输入是南黄海PBDEs的主要来源。水平分布分析显示,PBDEs的含量整体呈现出由近岸向远岸递增的趋势,高值位于中部泥质区,类似于TOC和粒径的分布,表明TOC和粒径对南黄海沉积物中PBDEs的迁移和聚集起着重要的影响,这与其他POPs在南黄海的研究结果相一致^[11,13,53]。对于南黄海中部泥质区来说,无大河流直接注入,且远离近岸释放源,其沉积环境比较均一,主要受黄海冷水团、YSWC和YSCC的控制^[69]。在此沉积环境下,陆源输入的大颗粒沉积物主要沉积于近岸海域,而细颗粒在水动力的驱使下进行长距离迁移,最后聚集于黄海中部泥质区^[11],导致其PBDEs含量偏高。此外,南黄海位于亚洲大陆气流的顺风区,因而大气沉降可能成为该区域PBDEs输入的一个重要途径。PBDEs单体组成分析表明,PBDEs在由近岸向远岸迁移的过程中,低溴单体的含量呈现出递增的趋势^[115]。大量研究表明,PBDEs单体的 K_{ow} 和挥发性随着溴原子个数的增加而减小,因而低溴代PBDEs更易于通过水动力和大气进行长距离迁移^[118,119]。另外,PBDEs的3种商品化产品中几乎不含BDE-28^[120],但是令人惊奇的是,南黄海表层沉积物中BDE-28的比例普遍偏高,该现象可能归因于高溴代PBDEs脱溴而生成低溴代PBDEs^[121,122]。对南黄海表层沉积物中PBDEs进行主成分分析和多元线性回归分析,结果显示69.0%的PBDEs来源于陆源径流,31.0%来自于大气沉降^[115]。

东海及其邻近海域,高含量的PBDEs位于钱塘江河口(Σ PBDEs: $0.55 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$; BDE-209: $4.57 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$)、长江口(Σ PBDEs: $0.37 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$; BDE-209:

图5 黄海、东海及其邻近沿岸海域沉积物中 Σ PBDEs (a) 和BDE-209 (b)的平均含量^[8,105,108,114-117] (网络版彩图)

3.17 ng g⁻¹ d.w.)以及杭州湾地区(Σ PBDEs: 0.16 ng g⁻¹ d.w.; BDE-209: 2.29 ng g⁻¹ d.w.)^[118]。然而最近的研究发现, 东海内陆架表层沉积物中PBDEs的含量相对明显降低, Σ PBDEs和BDE-209分别为0.12和0.54 ng g⁻¹ d.w.^[105], 与南黄海污染相当。空间分布分析表明, 东海内陆架表层沉积物中PBDEs的来源以北纬29°N为界存在区域性差异: 29°N以北地区的PBDEs主要来源于长江的输入, 且在北向的ZFCC的驱使下依赖于TOC向南迁移, 由于北向TaWC的阻隔作用, 长江输入的PBDEs大部分聚集于东海内陆架海域; 而29°N以南地区的PBDEs主要来源于沿岸人为活动的直接排放^[105]。偏最小二乘分析表明, 东海内陆架表层沉积物中的PBDEs, 80.7%来源于沿岸人为活动的直接排放, 15.1%来自于污染土壤的表层冲刷, 还有少量来源于大气沉降和高溴单体生物降解所形成的低溴单体^[105]。此外, 人体健康风险评估表明, 东海内陆架表层沉积物中的BDE-209对儿童、青少年和成年人的致癌风险指数分别为 3.09×10^{-7} , 1.67×10^{-7} 和 8.86×10^{-7} , 远低于其临界值(1×10^{-6})。同时, 非致癌风险指数也远低于其阈值, 表明东海内陆架表层沉积物中PBDEs的污染还达不到影响人体健康的程度。

Li等^[123]在黄海、东海泥质区对多根柱状样品的研究结果显示, 我国东部边缘海沉积物中PBDEs的含量约从1970年开始明显增加, 并且直到最近几年也没

有减小的趋势。更重要的是, PBDEs的含量自1990年起呈指数形式增加, 这与该时期我国电子电器行业的迅速兴起有密切关系。此外, 靠近浙江地区样品中PBDEs的含量明显高于东海其他区域, 主要受附近电子垃圾拆解的影响。这与欧美等发达国家最近几年PBDEs的含量整体呈现出持平甚至降低的趋势^[124,125]形成鲜明对比, 可能归因于近几十年来我国PBDEs的生产和消耗量迅速增加, 而对其污染管理又相对落后; 或者PBDEs污染由发达国家向发展中国家发生了转移。

5 氟代POP的研究进展

全氟化合物(PFCs)是一类新型有机污染物, 其生产使用始于20世纪40~50年代。由于其双疏(疏油、疏水)特性, PFCs被广泛应用于纺织、造纸、食品包装、地毯、皮革以及灭火泡沫等领域^[4]。环境介质中的PFCs主要包含全氟羧酸类、全氟磺酸类、全氟酰胺类以及全氟聚醚类等物质, 其中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)是两种最典型的PFCs。据研究报道, 很多其他PFCs在环境中最终会转化为PFOS和PFOA^[126]。PFOS是工业原料思高洁的主要成分^[127], 其用途主要可分为3大类: 用于表面处理剂, 强化衣服、地毯、室内装潢、汽车内部等纺织品和皮革制品的防污、防水和防油性能; 用于纸张保护, 增加纸张和纸板的防油和防水性; 作为功能性化学品, 应用于制造防火泡沫、杀虫剂、清洁剂、油墨和涂料等多种产品^[128]。PFOA是工业原料特富龙的基本加工助剂^[127], 也是人工制造的含氟聚和酸, 主要用作表面活性剂、乳化剂以及氟树脂和氟橡胶生产时的分散剂^[129]。

与传统疏水性POPs相比, PFCs在水-沉积物体系中的分配行为比较复杂, 有的单体分子结构含有呈极性的亲水基(如羧基和磺酸基), 使其在水中有一定的溶解度, 通常以离子形式存在; 有的含有呈非极性的疏水基, 使其有脱离水相的能力^[130]。研究表明, 沉积物的理化性质(总有机碳含量、粒度、阴离子交换容量和比表面积)、水溶液的离子强度与pH以及PFCs自身分子结构对PFCs在水-沉积物体系中的分配行为起着非常重要的影响^[130-132]。You等^[132]研究发现, 即使PFCs在水体中以离子形式存在, 但其在水-沉积物体系中的分配系数与沉积物中有机质的含量呈显著正相关, 有机质是PFCs在沉积物中吸附的一个重要动力。此外, 水

溶液中无机盐的含量也能促使PFCs在沉积物上的吸附,主要原因归因于:(1)无机盐解离出的阳离子减小了PFCs离子间的静电斥力,从而易于形成胶团和吸附胶团,使PFCs的吸附量增加;(2)无机离子的强亲水能力,可形成水合离子,促使PFCs脱离水相而吸附于沉积物中^[132,133]。You等^[132]研究了溶液pH对PFCs在沉积物上吸附的影响,结果表明,在酸性条件下随pH增加,PFCs在沉积物上的吸附量减少,当pH接近中性值时达到最小;在碱性条件下随pH增加,PFCs吸附量增加。PFCs自身的结构也会影响其在水-沉积物体系中的分配,随着碳链长度的增加,单体的 K_{ow} 值逐渐变大而溶解度逐渐变小,从而使其更倾向于被沉积物吸附^[134]。

我国大规模生产和使用PFCs始于2003年,年产量约为230 t^[135],对其环境行为及生态毒理效应的研究也起步较晚,相应的环境数据非常有限,目前主要集中于渤海及其邻近沿岸区域。渤海北部沿岸区域沉积物中PFOS和PFOA的含量范围分别为低于检测限~1.97 ng g⁻¹ d.w.和低于检测限~0.54 ng g⁻¹ d.w.^[136](图6)^[4,136-144],而南部沿岸区域则分别为0.03~0.44 ng g⁻¹ d.w.和0.005~29.02 ng g⁻¹ d.w.^[145],整体呈现出南部区域高、北部区域低的趋势。PFCs的最大含量位于小清河,其中以PFOA为主,含量在3.86~156.20 ng g⁻¹ d.w.之间^[137],主要受附近地区含氟物质生产厂的影响。Chen等^[138]研究了辽东湾区域水体和沉积物中PFCs的污染状况,结果显示,大凌河沉积物中PFCs的污染最严重,PFOA的含量达到0.18~18 ng g⁻¹ d.w.。此外,PFCs的研究也涉及辽河和海河,但由于这些地区无PFCs及相关产品的生产厂,沉积物中PFOS和PFOA的含量

非常低,均小于1 ng g⁻¹ d.w.^[139,140]。渤海开阔海域表层沉积物中PFOS和PFOA的含量范围分别为低于检测限~0.15 ng g⁻¹ d.w.和0.06~2.70 ng g⁻¹ d.w.,高值临近辽东半岛附近海域^[4]。黄海PFOS和PFOA的含量分别为低于检测限~0.40 ng g⁻¹ d.w.和低于检测限~1.52 ng g⁻¹ d.w.之间^[4]。

相比于渤海和黄海,东海表层沉积物中PFCs的含量较低(PFOS: 低于检测限~0.89 ng g⁻¹ d.w.; PFOA: 低于检测限~0.87 ng g⁻¹ d.w.)^[4],主要归因于东海附近沿岸地区无PFCs和相关产品的生产厂^[128]。因此,PFCs生产厂是环境介质中PFCs的主要释放源。对渤海、黄海和东海表层沉积物的PFCs进行水平分布分析,结果显示,PFCs的高值位于近岸区域,整体呈现出由近岸向远岸递减的趋势^[4],表明陆源的输入是中国东部边缘海沉积物中PFCs的重要来源。另外,南黄海中部泥质区也存在PFCs的高值,与以上几种POPs的分布相似,主要归因于PFCs在水中的溶解度相对比较大,在渤海沿岸流和YSCC的作用下更易于被迁移到南黄海中部泥质区。由于该区域底部存在冷水团,大量被迁移来的PFCs在此聚集。此外,南黄海中部泥质区位于中国东北大陆气流的顺风区,当冬季东北季风盛行时,气体颗粒物吸附的大量PFCs通过大气长程传输到该地区,因此大气沉降也有可能成为南黄海中部泥质区PFCs的重要来源。PFCs单体组成的差异表明,渤海、黄海和东海表层沉积物中的PFCs在由近岸向远岸迁移的过程中,发生了PFCs单体的分馏效应,即低碳链单体的相对含量逐渐增加^[4]。研究表明,PFCs单体的溶解度和挥发度随着碳链长度的增加而逐渐减小^[134],因此

图6 黄海、东海及其邻近沿岸海域沉积物中PFOS (a)和PFOA (b)的含量范围^[4,136-144] (网络版彩图)

低碳链的PFCs更易于通过水动力和大气迁移,与以上分析结果相一致,表明水动力迁移和大气沉降是中国东部边缘海沉积物中PFCs的重要输送途径.对比已有研究结果可以得出,沉积物中PFOA含量普遍高于PFOS,表明PFOA在我国被广泛生产和使用,或者环境介质中的PFCs更易转化为PFOA.后者(PFCs的环境转化)还需要更深入的研究.

6 总结与展望

遗存和新型POPs在环境中的存在已引起人们越来越多的关注,对其研究也已取得一定进展.本文主要归纳总结了近三十多年来黄海、东海及其邻近海域沉积物中典型氯代、溴代以及氟代POPs的空间分布、潜在来源、由陆地向海洋的迁移转化行为和生态风险评估等方面的研究成果.已有的研究结果显示,沉积物中不同POPs的来源与迁移转化行为是有差异的,但污染最严重区域都主要集中于临近POPs及其相关物质的生产地.我国目前还没有建立一套比较完善的POPs环境评估标准,尤其是对新型POPs(SCCPs、PBDEs和PFCs)的研究极其匮乏,对其环境行为(持久性、生物富集性、长距离迁移能力及环境转化行为等)、生态和健康毒性与风险评估等问题还缺乏系统性的研究.针对上述情况,我们对未来我国POPs的研究提出以下6点建议.(1)鉴于我国目前一些新型POPs(如SCCPs、BDE-209和PFCs)大规模的生产和使用,未来亟需系统性地研究其在环境介质中的来源、迁移转化和环境归宿,建立切实有效的环境管理体制,并且

加强政、产、学、研之间的互动沟通,以便为保护我国的环境安全以及履行国际公约提供较为完善的数据和技术支持.(2)虽然我国对海洋环境中POPs的环境行为研究开展了一些工作并取得一定的研究成果,但POPs进入海洋后的迁移转化过程与机制仍然不是十分清楚.例如,水动力驱动的粒度分选效应如何影响POPs的时空分布及其环境命运;海洋环境中复杂的生物和化学过程如何影响POPs的迁移转化;这些过程对POPs的生物和生态毒性有何影响?这些问题都有待进一步的深入研究.(3)POPs和有机质的相互作用方面,目前普遍的认识是POPs的浓度与TOC含量具有显著相关性,但陆源和海源有机质如何影响POPs在海洋中的迁移与环境行为;它们的作用有何不同;POPs与有机质相互作用的分子机制如何(分子基团间的作用,抑或是简单的包裹)?等,目前还不十分清楚,这些问题都显著影响其环境行为与归宿.(4)对于POPs在生物链中的迁移、生物放大及相关影响因素(如摄入率、生物降解和代谢转化等)方面的研究将成为未来研究的重中之重,以便深入了解其对生物体甚至人体的暴露途径,以及评估其产生的生态和健康风险.(5)未来急需深入了解POPs在人体内的含量以及各组织中的分布状况,系统性地研究人体摄入POPs的途径(如皮肤接触、呼吸摄入、饮食摄入等),以便全面评估不同摄入途径对人体产生的危害,从而为制定健康保护措施提供帮助.(6)人类生产、生活的需要和科技的进步不断催生各类新型化学品的诞生,它们的环境行为研究、风险评估和环境管理措施也应随之跟进.

参考文献

- 1 王亚韡, 蔡亚岐, 江桂斌. 中国科学: 化学, 2010, 40: 99–123
- 2 Lohmann R, Breivik K, Dachs J, Muir D. *Environ Pollut*, 2007, 150: 150–165
- 3 Zeng L, Chen R, Zhao Z, Wang T, Gao Y, Li A, Wang Y, Jiang G, Sun L. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 11449–11456
- 4 Gao Y, Fu J, Zeng L, Li A, Li H, Zhu N, Liu R, Liu A, Wang Y, Jiang G. *Environ Pollut*, 2014, 194: 60–68
- 5 Wang G, Peng J, Yang D, Zhang D, Li X. *Mar Pollut Bull*, 2015, 101: 834–844
- 6 Meng J, Hong S, Wang T, Li Q, Yoon SJ, Lu Y, Giesy JP, Khim JS. *Chemosphere*, 2017, 169: 503–515
- 7 Jones KC, de Voogt P. *Environ Pollut*, 1999, 100: 209–221
- 8 Zhen X, Tang J, Xie Z, Wang R, Huang G, Zheng Q, Zhang K, Sun Y, Tian C, Pan X, Li J, Zhang G. *Environ Pollut*, 2016, 213: 386–394
- 9 Li X, Zhang Q, Gan Y, Zhou J, Dai J, Cao H, Xu M. *Chin J Appl Environ Biol*, 2007, 13: 901–905
- 10 Milliman JD, Meade RH. *J Geol*, 1983, 91: 1–21
- 11 Hu LM, Lin T, Shi XF, Yang ZS, Wang HJ, Zhang G, Guo ZG. *Geophys Res Lett*, 2011, 38: L03602
- 12 Guo Z, Lin T, Zhang G, Yang Z, Fang M. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 5304–5311
- 13 Wang G, Peng J, Hao T, Feng L, Liu Q, Li X. *Environ Pollut*, 2017, 230: 153–162

- 14 苏纪兰. 中国近海水文. 北京: 海洋出版社, 2005
- 15 杨曦光. 黄海叶绿素及初级生产力的遥感计算. 博士学位论文. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2013
- 16 陈吉余. 上海市海岸带和海涂资源综合调查报告. 上海: 上海科学技术出版社, 1988
- 17 陈家宽. 上海九段沙湿地自然保护区科学考察集. 北京: 科学出版社, 2003
- 18 Naimie CE, Ann Blain C, R. Lynch D. *Cont Shelf Res*, 2001, 21: 667–695
- 19 张蓬. 渤海黄海沉积物中的多环芳烃和多氯联苯及其与生态环境的耦合解析. 博士学位论文. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2009
- 20 苏纪兰. 中国近海的环流动力机制研究. 海洋学报, 2001, 23: 1–16
- 21 段晓勇. 黄、东海沉积物中多氯联苯的含量、分布及来源研究. 博士学位论文. 青岛: 中国海洋大学, 2014
- 22 Lee HJ, Chao SY. *Deep Sea Res Part II*, 2003, 50: 1065–1084
- 23 Beardsley RC, Limeburner R, Yu H, Cannon GA. *Cont Shelf Res*, 1985, 4: 57–76
- 24 Lim DI, Choi JY, Jung HS, Rho KC, Ahn KS. *Prog Oceanogr*, 2007, 73: 145–159
- 25 Yang R, Lv A, Shi J, Jiang G. *Chemosphere*, 2005, 61: 347–354
- 26 Ali U, Syed JH, Malik RN, Katsoyiannis A, Li J, Zhang G, Jones KC. *Sci Total Environ*, 2014, 476–477: 705–717
- 27 Zhou S, Yang H, Zhang A, Li YF, Liu W. *Chemosphere*, 2014, 114: 26–34
- 28 Chen J, Xia X, Ye X, Jin H. *Mar Pollut Bull*, 2002, 45: 391–396
- 29 Eggleton J, Thomas KV. *Environ Int*, 2004, 30: 973–980
- 30 刘艺凯, 钟广财, 唐建辉, 潘晓辉, 田崇国, 陈颖军. 环境科学, 2013, 34: 129–136
- 31 王江涛, 谭丽菊, 张文浩, 连子如. 环境科学, 2010, 31: 2713–2722
- 32 Li Y, Niu J, Shen Z, Zhang C, Wang Z, He T. *Chemosphere*, 2014, 114: 233–240
- 33 Wang G, Ma L, Sun J, Zhang G. *Environ Monit Assess*, 2010, 168: 511–521
- 34 张元标, 林辉. 应用海洋学学报, 2004, 23: 423–428
- 35 陈伟琪, 洪华生. 海洋通报, 2000, 19: 53–58
- 36 陈伟琪, 张珞平. 厦门大学学报: 自然科学版, 1996, 35: 936–940
- 37 Yang R, Jiang G, Zhou Q, Yuan C, Shi J. *Environ Int*, 2005, 31: 799–804
- 38 Zhang YB, Lin H. *Taiwan Strait*, 2004, 23: 423–428
- 39 Li YF, Cai DJ, Shan ZJ, Zhu ZL. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2001, 41: 261–266
- 40 Zhang H, Luo Y, Li Q. *Geoderma*, 2009, 153: 69–75
- 41 Peng L, Dai X, Yu A. *Chemosphere*, 2015, 119: S138–S144
- 42 Feng J, Zhai M, Liu Q, Sun J, Guo J. *East China Ecotox Environ Safe*, 2011, 74: 2252–2259
- 43 Barhoumi B, LeMenach K, Dévier MH, El megdiche Y, Hammami B, Ben Ameer W, Ben Hassine S, Cachot J, Budzinski H, Driss MR. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21: 6290–6302
- 44 Zhao L, Hou H, Zhou YY, Xue ND, Li HY, Li FS. *Chemosphere*, 2010, 78: 1285–1293
- 45 Jia H, Li YF, Wang D, Cai D, Yang M, Ma J, Hu J. *Environ Sci Pollut Res*, 2009, 16: 295–301
- 46 United Nations Environment Programme. Stockholm Convention on persistent organic pollutants-Persistent Organic Pollutants Review Committee Third Meeting. Consideration of a newly proposed chemical, endosulfan, for inclusion in annexes A, B or C of the Convention. 2007
- 47 Hii YS, Lee MY, Chuah TS. *Pestic Biochem Physiol*, 2007, 89: 46–53
- 48 Ntow WJ, Ameyibor J, Kelderman P, Drechsel P, Gijzen HJ. *J Agric Food Chem*, 2007, 55: 10864–10871
- 49 Zhu C, Wang ZH, Xue B, Yu PS, Pan JM, Wagner T, Pancost RD. *Estuar Coast Shelf Sci*, 2011, 93: 182–191
- 50 Liu JP, Li AC, Xu KH, Velozzi DM, Yang ZS, Milliman JD, DeMaster DJ. *Cont Shelf Res*, 2006, 26: 2141–2156
- 51 Erickson MD, Kaley RG. *Environ Sci Pollut Res*, 2011, 18: 135–151
- 52 Duan X, Li Y, Li X, Li M, Zhang D. *Sci Total Environ*, 2013, 463–464: 894–903
- 53 Duan X, Li Y, Li X, Zhang D, Li M. *Mar Pollut Bull*, 2013, 76: 283–290
- 54 Hung H, Blanchard P, Halsall CJ, Bidleman TF, Stern GA, Fellin P, Muir DCG, Barrie LA, Jantunen LM, Helm PA, Ma J, Konoplev A. *Sci Total Environ*, 2005, 342: 119–144
- 55 Mackay D, Fraser A. *Environ Pollut*, 2000, 110: 375–391
- 56 张志, 齐虹, 刘丽艳, 杨萌, 李一凡. 黑龙江大学自然科学学报, 2009, 26: 809–815
- 57 郭军辉, 殷月芬, 郑立, 余卫娟, 赵恒强, 杨东方. 农业环境科学学报, 2011, 30: 965–972
- 58 Yang H, Xue B, Jin L, Zhou S, Liu W. *Chemosphere*, 2011, 83: 137–143
- 59 Zhang P, Song J, Liu Z, Zheng G, Zhang N, He Z. *Mar Pollut Bull*, 2007, 54: 1105–1115

- 60 Yang H, Zhuo S, Xue B, Zhang C, Liu W. *Environ Pollut*, 2012, 169: 20–26
- 61 He M, Sun Y, Li X, Yang Z. *Chemosphere*, 2006, 65: 365–374
- 62 Pan J, Yang Y, Geng C, Yeung LWY, Cao X, Dai T. *J Hazard Mater*, 2010, 176: 274–279
- 63 Zhang R, Zhang F, Zhang T, Yan H, Shao W, Zhou L, Tong H. *Mar Pollut Bull*, 2014, 89: 487–493
- 64 Yang Z, Shen Z, Gao F, Tang Z, Niu J. *Chemosphere*, 2009, 74: 1522–1530
- 65 An Q, Wu Y, Wang J, Li Z. *Environ Earth Sci*, 2009, 59: 363–370
- 66 Nakata H, Hirakawa Y, Kawazoe M, Nakabo T, Arizono K, Abe SI, Kitano T, Shimada H, Watanabe I, Li W, Ding X. *Environ Pollut*, 2005, 133: 415–429
- 67 Xing GH, Liang Y, Chen LX, Wu SC, Wong MH. *Chemosphere*, 2011, 83: 605–611
- 68 Han W, Feng J, Gu Z, Wu M, Sheng G, Fu J. *J Environ Sci*, 2010, 22: 589–597
- 69 Zhao XR, Qin ZF, Yang ZZ, Zhao Q, Zhao YX, Qin XF, Zhang YC, Ruan XL, Zhang YF, Xu XB. *Chemosphere*, 2010, 78: 659–666
- 70 Zhang P, Song J, Fang J, Liu Z, Li X, Yuan H. *J Environ Sci*, 2009, 21: 1080–1088
- 71 Aries E, Anderson DR, Fisher R, Fray TAT, Hemfrey D. *Chemosphere*, 2006, 65: 1470–1480
- 72 Liu G, Zheng M, Ba T, Liu W, Guo L. *Chemosphere*, 2009, 75: 692–695
- 73 Shibamoto T, Yasuhara A, Katami T. *Rev Environ Contam T*, 2007, 190: 1–41
- 74 Brož J, Grabic R, Kilián J, Lojkašek M, Marklund S, Ocelka T, Pekárek V, Přibyl J, Tydlitát V, Výška J. *Chemosphere*, 2000, 41: 1905–1911
- 75 Hu L, Shi X, Guo Z, Wang H, Yang Z. *MarGeol*, 2013, 335: 52–63
- 76 Lin T, Hu L, Guo Z, Zhang G, Yang Z. *Glob Biogeochem Cycle*, 2013, 27: 77–87
- 77 Kai Z, Huiwang G. *Atmos Environ*, 2007, 41: 9136–9145
- 78 Fan Y, Lan J, Li H, Cao Y, Zhao Z, Wang J, Zhao M, Jiang G. *Sci Total Environ*, 2014, 490: 766–775
- 79 Bayen S, Obbard JP, Thomas GO. *Environ Int*, 2006, 32: 915–929
- 80 Zhao Z, Li H, Wang Y, Li G, Cao Y, Zeng L, Lan J, Wang T, Jiang G. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 5013–5022
- 81 王申生, 赵小平. 安徽化工, 2009, 35: 5–6
- 82 Reth M, Zencak Z, Oehme M. *Chemosphere*, 2005, 58: 847–854
- 83 van Mourik LM, Leonards PEG, Gaus C, de Boer J. *Chemosphere*, 2015, 136: 259–272
- 84 于国龙. 海洋环境短链氯化石蜡分析方法及应用研究. 博士学位论文. 大连: 大连海事大学, 2012
- 85 Ma X, Chen C, Zhang H, Gao Y, Wang Z, Yao Z, Chen J, Chen J. *Mar Pollut Bull*, 2014, 79: 299–304
- 86 Chen C, Ma XD, Guo W, Zhao YF, Lü JC, Wang Z, Yao ZW. *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2014, 59: 578–585
- 87 Ma X, Zhang H, Wang Z, Yao Z, Chen J, Chen J. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 5964–5971
- 88 Gao Y, Zhang H, Su F, Tian Y, Chen J. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 3771–3778
- 89 高媛, 王成, 张海军, 邹黎黎, 田玉增, 陈吉平. 环境科学, 2010, 31: 1904–1908
- 90 潘晓辉. 莱州湾区域表层沉积物中多氯化萘、多溴联苯醚和氯化石蜡的研究. 中科院烟台海岸带研究所知识产出, 2010
- 91 Castells P, Parera J, Santos FJ, Galceran MT. *Chemosphere*, 2008, 70: 1552–1562
- 92 Marvin CH, Painter S, Tomy GT, Stern GA, Braekevelt E, Muir DCG. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 4561–4568
- 93 Přibyllová P, Klánová J, Holoubek I. *Environ Pollut*, 2006, 144: 248–254
- 94 Tang ET, Yao LQ. *China Chlor-Alkali*, 2015, 2: 1–3
- 95 Cheng P, Gao S, Bokuniewicz H. *Estuar Coast Shelf Sci*, 2004, 60: 203–212
- 96 Lin T, Hu L, Guo Z, Qin Y, Yang Z, Zhang G, Zheng M. *J Geophys Res*, 2011, 116: D23305
- 97 Zeng L, Zhao Z, Li H, Wang T, Liu Q, Xiao K, Du Y, Wang Y, Jiang G. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 9898–9906
- 98 Wang T, Han S, Yuan B, Zeng L, Li Y, Wang Y, Jiang G. *Environ Pollut*, 2012, 171: 38–45
- 99 Wang XT, Zhang Y, Miao Y, Ma LL, Li YC, Chang YY, Wu MH. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20: 4742–4749
- 100 Zeng L, Wang T, Wang P, Liu Q, Han S, Yuan B, Zhu N, Wang Y, Jiang G. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 5529–5535
- 101 Chen MY, Luo XJ, Zhang XL, He MJ, Chen SJ, Mai BX. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 9936–9943
- 102 Jiang YF, Wang XT, Zhu K, Wu MH, Sheng GY, Fu JM. *Chemosphere*, 2010, 80: 131–136
- 103 Alae M. *Environ Int*, 2003, 29: 683–689
- 104 Mai, Chen, Luo, Chen, Yang, Sheng, Peng, Fu, Zeng EY. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 3521–3527
- 105 Wang G, Peng J, Zhang D, Li X. *Environ Pollut*, 2016, 213: 468–481
- 106 Möller A, Xie Z, Sturm R, Ebinghaus R. *Environ Pollut*, 2011, 159: 1577–1583
- 107 Shan HM, Teng MA, Yao DU, Ning GE, Xiao C. *Environ Sci Technol*, 2013, 6: 37–41
- 108 Wang L, Ge W, Chai C, Xia B, Jiang T. *Mar Pollut Bull*, 2017, 115: 459–464

- 109 Shi S, Zhang L, Yang W, Zhou L, Dong L, Huang Y. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2014, 93: 752–757
- 110 Zhu B, Lai NLS, Wai TC, Chan LL, Lam JCW, Lam PKS. *Environ Int*, 2014, 66: 65–70
- 111 Chen ZJ, Liu HY, Cheng Z, Man YB, Zhang KS, Wei W, Du J, Wong MH, Wang HS. *Environ Int*, 2014, 73: 77–84
- 112 McDonald TA. *Chemosphere*, 2002, 46: 745–755
- 113 Leung AOW, Luksemburg WJ, Wong AS, Wong MH. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 2730–2737
- 114 Yuan Z, Liu G, Lam MHW, Liu H, Da C. *Environ Pollut*, 2016, 212: 147–154
- 115 Wang G, Peng J, Xu X, Zhang D, Li X. *Chemosphere*, 2016, 144: 2097–2105
- 116 Chen SJ, Gao XJ, Mai BX, Chen ZM, Luo XJ, Sheng GY, Fu JM, Zeng EY. *Environ Pollut*, 2006, 144: 951–957
- 117 Chen C, Zhao H, Chen J, Qiao X, Xie Q, Zhang Y. *Chemosphere*, 2012, 88: 791–797
- 118 Wania F, Dugani CB. *Environ Toxicol Chem*, 2003, 22: 1252–1261
- 119 Streets SS, Henderson SA, Stoner AD, Carlson DL, Simcik MF, Swackhamer DL. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 7263–7269
- 120 La Guardia MJ, Hale RC, Harvey E. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 6247–6254
- 121 Bezares-Cruz J, Jafvert CT, Hua I. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 4149–4156
- 122 Zhu H, Wang Y, Tam NFY. *J Hazard Mater*, 2014, 265: 61–68
- 123 Li Y, Lin T, Hu L, Feng J, Guo Z. *Environ Int*, 2016, 92–93: 507–514
- 124 Zegers BN, Lewis WE, Booij K, Smittenberg RH, Boer W, de Boer J, Boon JP. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 3803–3807
- 125 Zhu LY, Hites RA. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 3488–3494
- 126 Olsen GW, Burris JM, Mandel JH, Zobel LR. *J Occupat Environ Med*, 1999, 41: 799–806
- 127 崔歆, 杨琳, 刘爽, 梁堃, 赵峰. 环境与职业医学, 2010: 505–508
- 128 Bao J, Liu W, Liu L, Jin Y, Dai J, Ran X, Zhang Z, Tsuda S. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 8075–8080
- 129 Zareitalabad P, Siemens J, Hamer M, Amelung W. *Chemosphere*, 2013, 91: 725–732
- 130 Higgins CP, Luthy RG. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 7251–7256
- 131 汤婕, 张银龙. 土壤, 2014, 46: 599–606
- 132 You C, Jia C, Pan G. *Environ Pollut*, 2010, 158: 1343–1347
- 133 郇托娅, 王金生, 王业耀. 环境科学与技术, 2013, 36: 96–102
- 134 Bao J, Liu W, Liu L, Jin Y, Ran X, Zhang Z. *Chemosphere*, 2010, 80: 123–130
- 135 Xie S, Wang T, Liu S, Jones KC, Sweetman AJ, Lu Y. *Environ Int*, 2013, 52: 1–8
- 136 Wang T, Lu Y, Chen C, Naile JE, Khim JS, Park J, Luo W, Jiao W, Hu W, Giesy JP. *Mar Pollut Bull*, 2011, 62: 1905–1914
- 137 Sun Y, Wang T, Peng X, Wang P, Lu Y. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23: 10556–10565
- 138 Chen H, Zhang C, Han J, Sun R, Kong X, Wang X, He X. *Mar Pollut Bull*, 2015, 101: 965–971
- 139 Yang L, Zhu L, Liu Z. *Chemosphere*, 2011, 83: 806–814
- 140 Pan Y, Shi Y, Wang J, Jin X, Cai Y. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2011, 87: 152–157
- 141 Meng J, Wang T, Wang P, Zhu Z, Li Q, Lu Y. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2015, 94: 34–40
- 142 Li F, Sun H, Hao Z, He N, Zhao L, Zhang T, Sun T. *Chemosphere*, 2011, 84: 265–271
- 143 Liu J, Curry JA, Wang H, Song M, Horton RM. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 4074–4079
- 144 Zhao Z, Tang J, Xie Z, Chen Y, Pan X, Zhong G, Sturm R, Zhang G, Ebinghaus R. *Sci Total Environ*, 2013, 447: 415–423
- 145 Zhu Z, Wang T, Wang P, Lu Y, Giesy JP. *Mar Pollut Bull*, 2014, 85: 619–627

Typical persistent organic pollutants (POPs) in sediments from the Yellow and East China Seas and adjacent coastal areas, China

Guoguang Wang¹, Qiaoling Liu², Lijuan Feng¹, Jingshuai Qi¹, Xianguo Li^{1*}

¹ Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education; Ocean University of China, Qingdao 266100, China

² School of Pharmacy, Hunan Vocational College of Science and Technology, Changsha 410004, China

*Corresponding author (email: lixg@ouc.edu.cn)

Abstract: Organochlorine pesticides (OCPs), polychlorinated biphenyls (PCBs), short-chain chlorinated paraffins (SCCPs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and perfluoroalkyl chemicals (PFCs) are five kinds of typical persistent organic pollutants (POPs), which can be transported from emission sources to marine environments via many pathways, including riverine inputs, surface runoff of contaminated soils and atmospheric deposition. Due to their hydrophobicity and lipophilicity, they are preferentially adsorbed onto particles with higher organic contents and finally buried in marine sediments, which are generally regarded as one of the major sinks of POPs. Once absorbed by organisms, they are more easily accumulated in tissues with higher lipid contents. Meanwhile, under certain weather and environmental conditions, POPs adsorbed on sediments can be re-released to aquatic environments, leading to secondary pollution of water systems. POPs are of environmental persistence, bioaccumulation and biomagnification in biota and long-range transport potential, and thus may cause seriously adverse effects on marine ecosystems after they entered into marine environments. These effects are important to the safety of marine system. The present review mainly summarizes the pollution characteristics of the above POPs in sediments from the Yellow and East China Seas and adjacent coastal areas, China. In addition, their potential sources, mechanisms for migration from the land to the sea, as well as the ecological risk assessment for some of these POPs, are also reviewed. Future researches urgently needed are proposed.

Keywords: Yellow and East China Sea sediment, organochlorine pesticide, polychlorinated biphenyl, short-chain chlorinated paraffin, polybrominated diphenyl ether, perfluoroalkyl chemical

doi: [10.1360/N032017-00097](https://doi.org/10.1360/N032017-00097)