

珠江三角洲典型有机污染物的环境行为及人群暴露风险^{*}

鲍恋君[†] 郭英[†] 刘良英[†] 曾永平^{**}

(暨南大学环境学院 广州市环境暴露与健康重点实验室 广东省环境污染与健康重点实验室 广州 510632)

摘要 珠江三角洲是我国经济最为发达的地区之一,也是环境污染问题最为严峻的地区之一。严峻的环境污染问题毫无疑问地将影响地区经济的可持续发展与人体健康。大量的研究表明,多种传统和新型的有机污染物在珠江三角洲各类环境介质、生物体、甚至人体中广泛存在。这些污染物包括多溴联苯醚(PBDEs)、多氯联苯(PCBs)、有机氯农药(OCPs)、有机磷酸酯类阻燃剂(OPEs)等。系统研究污染物的环境行为及人体暴露风险具有重要的科学和现实意义,可以为政策制定者采取有效的污染物控制措施提供科学数据支持。有机污染物在环境界面(沉积物-水、大气-水及土壤-水)迁移是控制其地球化学行为的重要过程。本文综述了珠江三角洲典型有机污染物的宏观环境行为、微观的环境界面通量测定技术、人体暴露风险三个方面的研究历史及现状,并总结了现有研究的不足,展望了研究趋势。

关键词 有机污染物 环境行为 大气干湿沉降 土壤储量 河流通量 人体暴露

中图分类号: X142; X132 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2017)09-0943-19

Organic Contaminants in the Pearl River Delta, South China: Environmental Behavior and Human Exposure^{*}

Lianjun Bao[†], Ying Guo[†], Liangying Liu[†], Eddy Y. Zeng^{**}

(School of Environmental, Guangzhou Key Laboratory of Environmental Exposure and Health, Guangdong Key Laboratory of Environmental Pollution and Health, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract The Pearl River Delta is one of the most developed but also one of the most polluted regions in China. The severe environmental pollution is undoubtedly going to hinder the sustainable development of regional economy and cause human health risks. A variety of legacy and emerging organic contaminants have been ubiquitously found in various environmental compartments, biota, and human tissues. These include polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCPs), organophosphate esters flame retardants (OPEs) and many others. Comprehensive understanding of the environmental behaviors of organic contaminants and their human exposures is essential for policy makers to carry out effective measures to reduce the contaminants. Inter-compartmental transfer, e. g., sediment-water, air-water and soil-water, of organic contaminants are important geochemical processes governing their environmental behavior. This review aims to summarize the current status of sampling techniques for measuring the inter-

收稿: 2017年5月8日,收修改稿: 2017年8月21日,网络出版: 2017年9月24日

^{*} 国家自然科学基金项目及港澳学者合作研究基金(No. 41329002)和国家自然科学基金(No. 41390244)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 41329002, 41390244).

[†] These authors contributed equally to this work.

^{**}Corresponding author e-mail: eddyzeng@jnu.edu.cn

compartmental exchange flux of hydrophobic organic chemicals, to summarize the current knowledge on the environmental behavior e. g., atmospheric dry and wet deposition, soil inventory, riverine fluxes, of organic contaminants, and human exposure to typical organic contaminants in the Pearl River Delta region. The limitations of current researches and prospects of future studies on environmental behaviors of organic contaminants and their human exposures are also outlined.

Key words organic contaminants; environmental behavior; atmospheric dry and wet deposition; soil inventory; riverine flux; human exposure

Contents

- 1 Introduction
- 2 Techniques for measuring the inter-compartmental exchange flux of hydrophobic organic chemicals
 - 2.1 Active sampling techniques
 - 2.2 Passive sampling techniques
- 3 Environmental behavior of organic contaminants
 - 3.1 Atmospheric dry and wet deposition
 - 3.2 Soil inventory
 - 3.3 Riverine fluxes
 - 3.4 Organic contaminants in coastal and estuarine sediments
- 4 Human exposure to typical organic contaminants and health risk assessment in the PRD
 - 4.1 Methods to investigate human exposure to contaminants
 - 4.2 Biomonitoring in human exposure assessment to contaminants
 - 4.3 Human exposure to typical organic contaminants in the PRD
 - 4.4 Recent viewpoints in study of human exposure to organic contaminants
- 5 Conclusion

1 引言

有机污染物可经过地球化学过程进入(室内/外)大气、土壤、水体、沉积物等环境介质,被生物体富集,并通过食物链传递最终进入人体^[1]。有机污染物的环境与膳食双重暴露,将对人体健康造成一定的风险^[2]。系统研究有机污染物在区域环境中的地球化学过程及污染状态,有助于全面了解污染物的环境归宿、生态风险、以及人体暴露风险,对建立有效的污染物控制措施具有重要意义。在区域环境研究中,最初的环境行为研究手段主要为监测有机污染物在指定环境介质的残留水平。有机污染物在环境界面(沉积物-水、大气-水及土壤-水)的迁移

是构成其环境地球化学行为的重要过程。近年来,研究者们开发了多种适合测定有机污染物环境界面通量的技术^[3,4],有助于系统研究污染物在区域环境中的地球化学过程。

珠江三角洲位于广东省东南部(图1),濒临南海,毗邻港澳,海陆交通便利,由广州、深圳、佛山、珠海、东莞、中山、惠州、江门、肇庆9个城市组成。该地区占地面积超过41 700 km²,为广东省全省总面积的23%。自改革开放以来,珠江三角洲凭借优越的自然地理气候条件,逐步发展成为我国经济最为发达、城市化和工业化进程最为迅速的地区之一。然而,随着社会经济的迅速发展及城市化和工业化的不断推进,珠江三角洲的环境问题也日益严峻。大量的有毒有害物质通过工农业生产等途径排放进入环境,给环境健康和生态安全带来极大威胁。严峻的环境污染问题不仅威胁生态环境和人体健康,而且阻碍社会经济的可持续健康发展。珠江三角洲也成为研究有机污染物环境行为及人体暴露风险的良好场所,在过去十多年间,研究者们针对珠江三角洲环境介质及生物体(水产品等)中有机污染物的残留水平、来源解析、输入途径、有机污染物的监测技术、以及人体暴露风险等开展了大量的研究工作^[3-5],积累了丰富的数据。因此,系统总结珠江三角洲典型有机污染物的环境行为与人群暴露风险,有助于进一步完善我们对有机污染物认识的知识链,明晰未来的研究方向。

早在2000年以前,已有关于珠江三角洲有机污染物研究的相关报道^[6]。2000年前后,研究者们关注的有机污染物包括以下几种:有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)^[6-9]、多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)^[7,9,10]、多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)^[7,9,11]、二噁英(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs)^[12]、二苯并呋喃(polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)^[12]、多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)^[13]。此后,研究者针对珠江三角洲

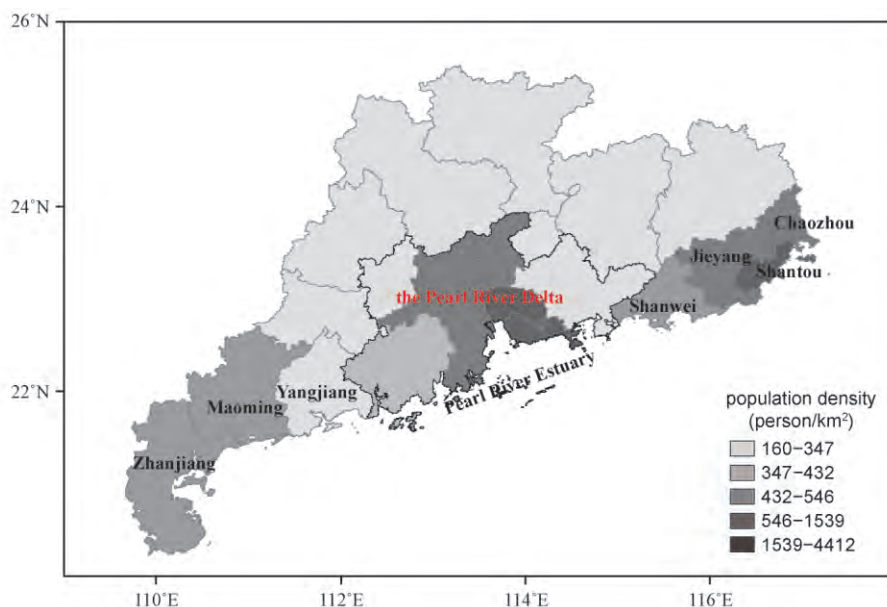


图1 广东省及珠江三角洲

Fig.1 Guangdong province and the Pearl River Delta

区域的各类有机污染物展开了大量的研究,并在珠江三角洲的环境介质中检测到多种新型有机污染物,包括六溴环十二烷(hexabromocyclododecane, HBCD)^[14]、四溴双酚A(tetrabromo bisphenol A, TBBPA)^[14]、麝香(musks)^[15]、钛酸酯(phthalate esters, PAEs)^[16,17]、药物及个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)^[18]、有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)^[19,20]、塑化剂(plasticizer)^[20]、多氯萘(polychlorinated naphthalene, PCNs)^[21]等。

本文将从界面通量监测技术、环境行为、人体暴露风险三个方面概述珠江三角洲典型有机污染物的研究现状。

2 测定疏水性有机污染物界面通量的技术

大多数有机污染物具有环境持久性、生物富集性以及毒害性。大部分的持久性有机污染物,如PCBs和PBDEs,具有较强的疏水性,趋向于与含有有机质的固相或液相中颗粒物相结合。日益增加的新兴有机污染物,呈现出持久性有机污染物的类似环境行为与健康效应,亦具有强疏水性。疏水性有机物的界面过程有鲜明的特征,通常与其在两相之间的扩散密切相关。本节提到的有机污染物大多指疏水性有机污染物。

有机污染物在环境界面(沉积物-水、大气-水及土壤-水)间的迁移是构成其环境地球化学循环的重

要过程。在有机污染物排放到环境的初期,较强的疏水性使其更容易富集在土壤或沉积物中,因此土壤和沉积物相对于其他环境介质更可能成为有机污染物的“汇”。随着污染物的产量下降或逐渐地被禁用,其在水体或大气中的浓度也逐步降低,被污染的土壤和沉积物将成为“二次污染源”。因此,确定有机污染物在三大环境界面的迁移方向及通量对于了解其环境行为极其重要。相对于其它环境界面间的迁移过程,如颗粒物再悬浮、干湿沉降等,有机污染物在沉积物-水体、大气-水体或土壤-水体两相间的扩散迁移主要取决于其自由态浓度梯度,受环境因素影响较小。此外,在自然环境中自由态有机污染物可被生物体吸收,继而进入食物链,影响整个生态系统甚至人类健康。为此,确定自由态有机污染物在环境界面的迁移方向及通量有助于全面了解有机污染物的环境行为、归宿和生态风险。按照采样方式来分,目前测定有机污染物界面通量的方法主要为主动和被动采样方法。

2.1 主动采样方法

主动采样方法通常是指在两个环境介质,选取距离两相界面的不同深度或高度点,利用动力源采集两相的样品并确定其有机污染物的浓度。通常情况下,将得到的有机污染物数据代入经典的质量传递模型从而确定其迁移通量及方向,即:

$$F_{\text{sed-water}} = K_{\text{OL}}^{\text{sed-w}} (C_{\text{porewater}} - C_{\text{water}}) = K_{\text{OL}}^{\text{sed-w}} \left(\frac{C_{\text{sed}}}{K_{\text{p}}} - C_{\text{water}} \right) \quad (1)$$

$$\text{水-大气界面: } F_{\text{water-air}} = K_{\text{OL}}^{\text{w-a}} \left(C_{\text{water}} - \frac{C_{\text{a,g}}}{H'} \right) \quad (2)$$

$$\text{土壤-大气界面: } F_{\text{soil-air}} = MK_{\text{OL}}^{\text{s-a}} (f_{\text{soil}} - f_{\text{a}}) = MK_{\text{OL}}^{\text{s-a}} \left(\frac{C_{\text{soil}} RT}{K_{\text{sa}}} - C_{\text{a,g}} RT \right) \quad (3)$$

公式中 $C_{\text{porewater}}$ 、 C_{water} 、 C_{sed} 、 $C_{\text{a,g}}$ 及 C_{soil} 分别是有机污染物在孔隙水、上层水体、沉积物、大气气相及土壤中的浓度; $K_{\text{OL}}^{\text{sed-w}}$ 是目标污染物在沉积物孔隙水与上层水体间的质量传递系数, 其与污染物在水体的扩散系数及沉积物-水界面的扩散层厚度相关^[22]; K_{p} 则是有机污染物在沉积物与水体间的平衡分配系数, 在一定程度上需要使用沉积物中有机碳含量进行校正; $K_{\text{OL}}^{\text{w-a}}$ 则是有机污染物在水体与大气间的质量传递系数, 该数值通过水分子和二氧化碳或氧气分子在水体-大气间的质量迁移系数校正而确定, 与有机污染物在水体和大气扩散系数以及采样点水面上 10 m 处的风速有关^[23]; H' 是指经温度校正的亨利常数^[24]; M 是指目标物的摩尔质量; $K_{\text{OL}}^{\text{s-a}}$ 则是目标物在土壤与大气间的质量传递系数, 该数值与目标物在土壤-大气边界层、土壤-大气及土壤-水体间的扩散系数相关^[25]; K_{sa} 是目标物在土壤与大气间的平衡分配常数; R 与 T 分别是标准气体常数及绝对温度。如果上述公式中的界面迁移通量是正值, 则表示目标物从水体、沉积物或土壤分别向大气、水体或大气逃逸, 反之亦然。

在确定有机污染物在不同环境界面的通量时, 选取的采样点高度有所不同。通常情况下, 对于确定有机污染物在沉积物-水界面通量, 则选择沉积物-水界面上 0.5 m 采集水体样品, 并采集大约 0~5 cm 的沉积物; 对于大气-水界面, 选取距离水-大气界面以上及以下各 1 m 处的采样点, 采集大气气相和水体样品; 对于土壤-大气界面, 则选择距离土壤-大气界面以上 1 m 及以下 5 cm 处分别采集大气气相及土壤样品。虽然目前的分析技术可以较准确地测定上述样品中有机污染物浓度, 但是在计算模型(公式(1~3))中, 有机污染物在各个环境界面的质量迁移系数的不确定性较大。例如, 多数研究者在估算有机污染物的沉积物-水界面通量时, 用于计算质量迁移系数的沉积物-水界面扩散层厚度是 0.02~0.12 cm^[26,27]。该数值变化范围(1~6倍)较大, 参考的是 Santschi 等采用二氧化碳及同位素金属铯(¹³⁷Cs)在室内模拟与自然条件条件下测得的扩散层厚度^[28]。Santschi 等在该研究中提到, 目标物在

水体的扩散速率越快, 其形成的扩散层厚度越大^[28]。显然, 碳酸盐以及金属离子的扩散速率与有机污染物的值有所不同。因此, 将碳酸盐与放射性金属离子在水体相的扩散层厚度直接应用于有机污染物在沉积物-水界面通量的估算, 可能会产生较大的偏差。Perlinger 等^[29] 评述采用质量传递模型估算有机污染物在水-大气界面通量的不确定性大约在 50%~7400%。此外, 经研究证明有机污染物的 K_{p} 及 K_{sa} 值与采样点的特定属性(如有机碳含量及组成)相关^[30], 为此采用经验值估算界面通量势必带来一定的偏差。

另一方面, 部分学者通过主动采样方式测定距离水-大气界面上 1 m 与 15 m 处有机污染物的浓度, 然后采用微气象学方法确定其在水-大气界面的通量^[31,32]。该方法在一定程度上可以降低由于亨利常数的温度校正与目标物在水-气界面质量传输系数的估算所导致的界面通量的不确定性^[31]。但该方法假设空气气流比较稳定, 显然这一假设条件在多数情况下是不成立的, 且有机污染物在水-大气界面上 1 m 或 15 m 处气相的浓度与其在界面处的浓度值并不相当。类似地, 水-大气界面处存在微界面层, 有机污染物在微表面层的水体浓度显著高于其在水层的浓度。鉴于有机污染物在近环境界面处存在一定的浓度变化趋势, 且在环境介质中含量较低, 而主动采样方法需要大体积样品才能获取有机污染物的较准确浓度值。这种情况下, 主动采集样品的方式可能会扰动有机污染物在环境界面的分布, 从而使得在特定高度测量的有机污染物浓度值的代表性存在一定的不确定性。针对这种情况, 近期的研究在特殊环境下(水稻田)采用多孔小流量的主动采样方式(0.6~0.8 L/min)获取略高于水面(2 cm)气相中 PAHs 的浓度^[33]。除了主动采样方式对有机污染物浓度分布的扰动, 后续样品的耗竭性萃取方式(索式抽提或液液萃取)也可能高估它们在沉积物、土壤或水体中自由态浓度^[34]。

2.2 被动采样方法

被动采样技术是基于分子吸附或分配原理采集介质中气态、溶解态或蒸气态污染物的一种采样方法, 集结了目标物的浓缩、净化及萃取过程。相对于主动采样方法, 被动采样不需要电源或者其他能源的支撑, 可应用于偏远地区环境介质中有机污染物的监测。基于采样机理的优势, 在非耗竭性采样条件下(多数在自然环境), 被动采样对有机污染物在环境介质的分布趋势的影响可以忽略。目前, 多数

研究者在两个环境基质(如大气与水、水与沉积物)放置被动采样器确定有机污染物的自由态浓度,再将其代入上述质量传递模型中估算目标物的界面通量^[27, 35~38]。例如,美国罗德岛大学 Rainer Lohmann 等在五大湖地区采用低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)膜分别确定 PAHs、PCBs、PBDEs 及多环麝香在气相与水体的浓度^[35~37, 39],得到 PCBs 在水体-大气界面的通量是 $-2.4 (\pm 1.9) \sim 9.0 (\pm 3.1) \text{ ng/m}^2/\text{day}$, PBDEs 的沉降通量是 $30 \sim 964 \text{ pg/m}^2/\text{day}$ 。毋庸置疑,模型参数(如风速、温度)导致有机污染物界面通量的确定性仍然存在。Liu 等采用误差传导以及蒙特卡洛模拟这两种方法预测了质量传输模型在计算 PCBs 在水体-大气界面通量时的不确定性^[40]。灵敏度分析结果显示,当 PCBs 在水体与大气间呈现非平衡状态,即沉降或挥发时,风速是其水体-大气界面通量值不确定性的最大贡献者^[40]。为了更准确地检测目标物,被动采样器在自然环境通常被放置 1~6 个月甚至 1 年。因此在长的采样时间内,采样点处风速变化较大,其算术平均值或几何平均值代入计算时需考虑其不确定性的贡献程度。此外,在某些偏远地区气象检测仪则无法放置,会在一定程度上降低被动采样方法广泛应用的优势。

区别于两点测量的方法,被动采样方法针对性地研发一整套系列装置并用于测量有机污染物在三大环境界面的迁移。例如,EEK 等研发了通量箱装置,用于测量挪威奥斯陆港口污染沉积物释放萘及 PCB-52 的释放通量^[26]。该通量箱主体由一个无盖的不锈钢圆柱空心体及典型被动采样器半渗透技术膜(PE 膜包裹的三油酸甘油酯作为吸附相)组成。在采样期间,该通量箱被倒扣在沉积物上,置于腔体顶部的半渗透技术膜则用于捕集从沉积物向通量箱的水体迁移的有机污染物。然而,该通量箱装置存在 3 个技术缺陷^[41],包括:(1)通量箱只能测量有机污染物从沉积物到水体的释放通量,并不能测定它们从水体到沉积物的沉降通量;(2)通量箱用于估算有机污染物通量的条件是假设目标物在吸附相-水体与沉积物-水体间的扩散层的长度与斜率是相同的,这一假设条件,尤其在自然环境下显然较难成立;(3)通量箱在沉积物表面上的放置会影响水体的流动,可能改变沉积物-水体扩散层的厚度,进而人为地影响有机污染物在沉积物-水界面的释放通量。与此同时,多数研究者意识到有机污染物在环境界面处存在不同的浓度趋势,这一特点可能影响

通量的确定。为此, Lin 等^[42]在 2015 年研制了一个孔隙水探针,将其应用于测量意大利 Lake Maggiore 沉积物孔隙水(水面以下 40 cm)及上层水体(水面以上 25 cm)中 DDT 及其代谢产物(DDTs)的分布趋势。该孔隙水探针的设计类似于本课题组在 2013 年研制的多段式孔隙水采样装置^[43]。具体来说,孔隙水探针主要由一系列的单个 PE 膜固定在一根不锈钢柱体,每个 PE 膜间隔距离为 0.5 cm。Belles 等^[44]与 Fernandez 等^[27]则将一长条 PE 膜固定在框架上并直接插入沉积物,放置结束后将整条 PE 膜取出并分段剪成相同长度 PE 膜(每段 PE 膜为 1 cm),然后确定沉积物孔隙水与上层水体中 PAHs 及 DDTs 的浓度趋势。这两类采样装置得到的数据代入到菲克扩散第一定律,从而估算目标物在沉积物-水界面的迁移通量,即

$$F_{\text{sed-water}} = D_{z_j} \left(\frac{C_{w z_1} - C_{w z_2}}{z_2 - z_1} \right) = \varepsilon^{\frac{4}{3}} D \left(\frac{C_{w z_1} - C_{w z_2}}{z_2 - z_1} \right) \quad (4)$$

公式中 D_{z_j} 是目标物在沉积物深度 z 处的扩散速率; $C_{w z_1}$ 与 $C_{w z_2}$ 是放置在不同深度处(z_1 与 z_2) 两个 PE 膜确定的目标物在孔隙水或水体中的浓度; ε 是沉积物深度 z 处的孔隙率; D 是目标物在水体里的扩散速率。然而,这两类采样装置亦存在一定的技术缺陷,例如前者孔隙水探针的分辨率(2 cm)较大,后者 PE 膜框架则忽略了目标物在 PE 膜的扩散。

基于前期研发的被动采样装置,本课题组研制了水体-沉积物界面有机污染物螺旋式采样器(图 2a, 国家发明专利号: ZL 201210545905.8)^[3]。该装置主要分为上层水体采样部分和下层沉积物采样部分。上层水体部分的采样单元呈水平纵向螺旋式排列,采样单元间的距离可通过不同高度的不锈钢垫片调节,总体高度为 20 cm,其中最底层的采样单元距离沉积物-水界面的高度约为 0.17 cm。下层沉积物部分的采样单元则竖向设置,每个采样单元里在不同高度镶嵌了相同厚度的 PE 膜,用于定量孔隙水(深度为 10 cm)中有机污染物的浓度分布。将通量装置获取的上层水体有机污染物的浓度分布与深度(z_w)关系拟合展开为一个泰勒公式:

$$C_w = C_0 (1 + a_1 z_w + a_2 z_w^2 + \dots + a_n z_w^n) \quad (5)$$

公式中 C_0 是目标物在沉积物-水界面的浓度($z_w = 0$); $a_{1, \dots, n}$ 是拟合常数。根据菲克扩散第一定律,通量公式可以表达为:

$$F_{\text{sed-water}} = -D \left(\frac{dC}{dz_w} \right) \quad (6)$$

将公式(5)代入上述公式(6)可以得到:

$$F_{\text{sed-water}} = -D \left(\frac{dC}{dz_w} \right) \\ = -DC_0 (a_1 + 2a_2 z_w + \dots + na_n z_w^{n-1}) \quad (7)$$

在沉积物-水界面 ($z_w = 0$), 沉积物对于目标物来说是很大的“库”, 在一定时间内, C_0 是不变的, 因此由公式(7)可以得到:

$$F_{\text{sed-water}} = -DC_0 a_1 \quad (8)$$

从上述公式我们可以看出, 只要获知目标物在孔隙水的浓度及上层水体的浓度趋势, 便可确定其在沉积物-水界面通量。此定量模型的优势在于用数学方法把界面扩散通量表达成被动采样装置的测量参数。目前, 该界面通量装置已成功应用于广东省海陵湾 DDTs 在沉积物-水界面通量的测定, 并与通量箱测定的值进行了相互验证。结果显示, 界面通量采样装置测定的 DDT 代谢产物的释放通量是 $5.9 \sim 150 \text{ ng/m}^2/\text{day}$, 与通量箱测定的值 ($5.5 \sim 85 \text{ ng/m}^2/\text{day}$) 相当^[3]。近期, 我们也继续应用该装置探究了沉积物有机质(有机碳、黑炭、干酪根及腐殖酸)对有机污染物在沉积物-水界面通量的影响。研究结果显示黑炭及干酪根在沉积物中的含量分别降低 6.7% 及 11%, 将使得 DDT 代谢产物 (p, p' -DDE、 p, p' -DDD 及 o, p' -DDD) 的沉积物-水界面通量分别增长 11% ~ 14% 及 12% ~ 23%^[45]。

相对于其在沉积物-水界面的突破性应用, 被动采样装置测定有机污染物在水体-大气及土壤-大气界面通量的应用却相对较少。近期, 本

课题组在这一方面有了新的进展, 设制了水-大气被动采样装置(图 2b, 国家发明专利号: ZL201510184321.6), 能用于测定水体-大气近界面处有机污染物的浓度分布^[4]。该水-大气被动采样器以 PE 膜为吸附相, 它的支撑装置是由 4 个竖直支柱相连的主体与外侧两部分组成。主体部分是由若干个沿垂直方向设置的采样单元所构成。外侧部分包括防水遮光单元和浮球。防水遮光单元用于减少降雨对测量的影响, 并防止富集在 PE 膜上有机污染物的光降解。浮球则能使得在采样期间水-大气被动采样装置始终浮于水面。目前室内初步试验结果表明, 水-大气被动采样器获得的 PAHs 从水体至大气的挥发趋势与其亨利常数一致^[4]。野外应用试验表明, 该采样器测定的 PAHs 在近水-大气水体层及水体主层的逸度分布与主动采样法确定的相一致。同时该采样器也获取了近水-大气界面处的 PAHs 逸度趋势, 其递增的模式反映了有机污染物在近界面处环境行为的复杂性。目前, 该水-大气被动采样器暂时不能定量有机污染物在微表面层的浓度, 因此不能确定它们在水-大气界面的通量。此外 Zhang 等^[46]将单个逸度采样器(聚氨酯泡沫作为吸附相)改制成一系列逸度采样器镶嵌在不锈钢站台柱, 获取了近土壤表面上不同高度的气态 PAHs 垂直分布。但是土壤里 PAHs 的形态可能存在固态、气态、液态, 采用被动采样技术较难定量可土壤-气交换的 PAHs。被动采样技术用于有机污染物在水体-大气及土壤-大气界面通量的确定仍需进一步地研究。

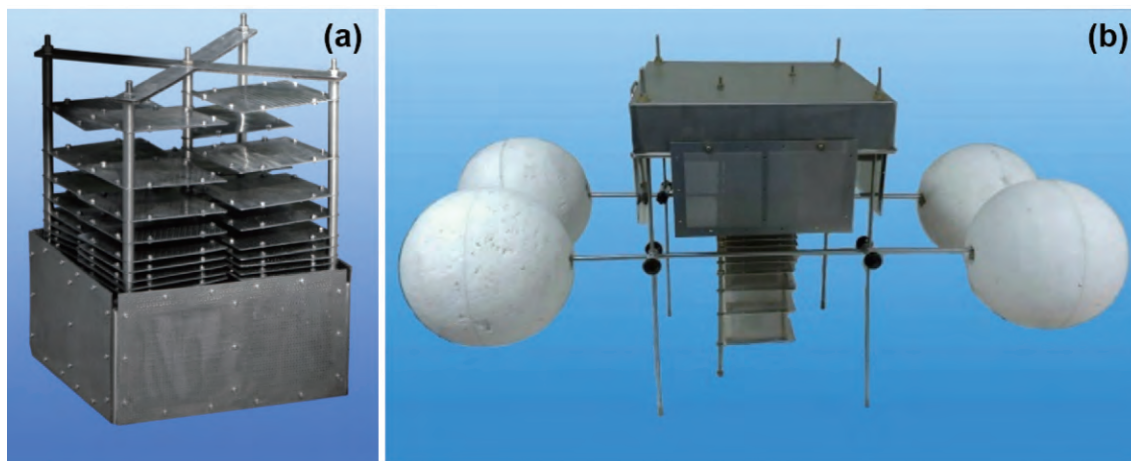


图 2 水体-沉积物界面有机污染物螺旋式采样器(a)^[3]和水-大气被动采样装置(b)^[4]

Fig. 2 Passive sampling devices for measuring sediment-water diffusion fluxes^[3] and air-water diffusion fluxes^[4] of organic chemicals

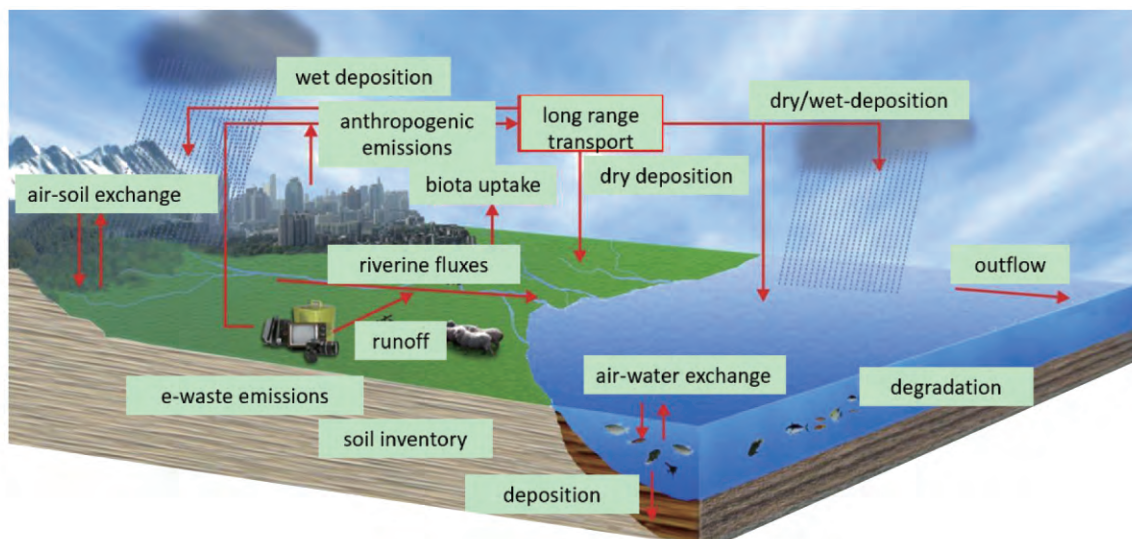


图3 主要区域环境过程示意图

Fig.3 Schematic showing the major regional dynamic processes

3 典型有机污染物在珠江三角洲的区域环境行为

图3给出了有机污染物的主要区域环境过程示意图。本节将概述有机污染物的4个主要环境过程: 大气干湿沉降、土壤蓄积、河流输运、沿海沉积物中的赋存及降解。

3.1 大气干湿沉降

污染物排放进入大气后存在以下几种主要环境行为: 一是通过大气长距离迁移作用进行全球性的传输, 到达远离污染源、人迹罕至的区域, 如北极地区^[47, 48]; 二是经过干沉降、湿沉降、大气-地表(水体、土壤)交换进入土壤、水体等介质中^[49-51]。

前人针对珠江三角洲大气中有机污染物的监测开展了大量的工作, Zhang等^[5]总结了珠江三角洲大气中PBDEs和OCPs的研究结果。大气干湿沉降是大气有机污染物去除的主要途径。关于珠江三角洲大气颗粒干沉降的早期研究主要采集全颗粒样品, 测定其中有有机污染物的浓度, 结合数学模型计算有机污染物的干沉降通量。Li等测算广州的BDE-209干沉降通量为 $0.273 \sim 6.0 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$, PBDEs(此处不包括BDE-209)干沉降通量为 $0.001 \sim 0.604 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ ^[52]。近年来, 研究者们日益关注有机污染物在颗粒物上的粒径分布特征^[53-56], 将污染物在不同粒径颗粒上的浓度进行加和以计算其干沉降通量^[56]。2010年8月和10月, Zhang等^[56]使用微孔均匀沉积式10级碰撞采样器(micro-orifice uniform deposit impactor, MOUDI; MSP Corporation, 化学进展, 2017, 29(9): 943-961

Shoreview, MN) 在广州电视塔距离地面100 m和150 m处分别采集了不同粒径的颗粒样品, 其结果显示, 60%以上的PBDEs赋存于空气动力学直径小于 $1.8 \mu\text{m}$ 的细颗粒上, 测算8月、10月PBDEs的干沉降通量分别为 116 ± 26 和 $146 \pm 54 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{day}$ 。2010年广州亚运会召开前后, Guo等^[49, 50]在广州市的海珠区、天河区、萝岗区开展了为期1年的大气干湿沉降样品采集工作, 研究了湿沉降对大气中典型有机污染物(PBDEs、OCPs)的去除效果, 并评估了人为活动(人工消雨、污染物减排)对改善空气质量的有效性。2010年第一季度与第四季度的PBDEs干湿沉降通量($14\,000 \pm 12\,000 \text{ ng}/\text{m}^2$, $13\,000 \pm 4600 \text{ ng}/\text{m}^2$)没有显著差别, 说明该期间所采取的污染控制措施对大气中PBDEs的去除没有显著效果^[49]。2010年第一季度与第四季度的p,p'-DDT干湿沉降通量也不存在显著差异, 说明该时期所采取的污染控制措施并不能有效控制大气中DDT浓度。

对大气干湿沉降样品中有机污染物残留及组成成分的长期监测, 有利于科学工作者及政策制定者验证污染物控制措施的有效性。全球多个国家开展了长期的大气干湿沉降监测项目, 其中包括从1969年开始运行的National Air Pollution Surveillance Programme、从1990s开始运行的Integrated Atmospheric Deposition Network、European Monitoring and Evaluation Programme、Arctic Monitoring and Assessment Programme、从2005年开始运行的Air Pollution Monitoring in East Asia, 以及其他多个长期

大气监测项目^[57]。2008年7月至2013年7月期间, Li等^[58]在我国黑龙江省哈尔滨市进行了为期5年的大气监测, 并发现该时期的大气中4种新型卤代阻燃剂((2-乙基)四溴苯甲酸己酯、(2-乙基)四溴邻苯二甲酸己酯、*syn*-DP, *anti*-DP(德克隆 Dechlorane Plus, DP))的浓度呈现显著的升高趋势。目前, 珠江三角洲地区缺乏此类有机污染物的长期干湿沉降监测。总之, 在大气污染长期监测方面, 我国相对落后于国际上多个发达国家。

3.2 土壤蓄积

土壤是环境介质的重要组成部分, 在有机污染物的地球化学循环过程中起到极为重要的作用, 土壤既是有机污染物重要的“汇”, 也是二次污染的来源。有研究人员估算了珠江三角洲土壤中 *p,p'*-DDT 和 BDE-209 的储量, 分别为 780 t^[5] 和 4.4 t^[59]。土壤的物理化学性质对有机污染物的环境行为及归宿具有一定的影响^[60-61]。Yu等^[60]系统研究了珠江三角洲土壤的物理化学性质(pH值、总有机碳含量、总铁含量、总锰含量等)对土壤中 OCPs 的影响, 结果表明, DDT 和六六六(hexachlorocyclohexane; HCHs)的残留水平主要受土壤总有机碳含量和络合态铁含量影响。土壤中残留的有机污染物可通过植物吸收进入植物体内并在植物的各个部分迁移^[62-63]。Huang等^[62]在温室条件下研究了植物对土壤 PBDEs 的吸收, 受试土壤为电子垃圾拆解地区影响的土壤, 结果表明, 植物体富集了 3~10 溴联苯醚, 并且 PBDEs 在植物体内存在组织差异, 植物根系 PBDEs 浓度最高, 茎部次之, 叶片中浓度最低。土壤中残留的有机污染物能渗透进入地下水, 影响地下水水质安全^[64]。

珠江三角洲土壤中 DDTs 的浓度(3.2~89.7 ng/g)比香港土壤中 DDTs 浓度(0.13~1.85 ng/g)高 1~2 个数量级^[5]。农业用地, 特别是蔬菜种植用地土壤的 DDTs 浓度高达 89.7 ng/g, 显著高于非农业用地土壤中 DDTs 浓度。Yu等^[60]分析了珠江三角洲不同类型土壤中 OCPs, 结果显示, DDTs 和 HCHs 在稻田土中浓度最高, 蔬菜种植土壤中次之, 浓度最低的是林地和水果种植土壤。窦磊等^[65]在珠江三角洲采集了 7 种典型农用地, 共 605 个表层土壤样品, 分析了 OCPs 的残留特征、区域分布、及可能来源。OCPs 的空间分布具有非常明显的区域特征, 人口密集、工农业生产强度大的中心城市区域, 其土壤中 OCPs 含量高。

为了系统研究社会经济发展因素对珠江三角洲

及周边地区土壤有机污染物空间分布的影响, Wei等^[66-69]将珠江三角洲及其周边地区按照土地利用类型进行分类, 对采样区域进行网格化布点, 于 2009 年 12 月至 2010 年 3 月采集土壤样品共 229 个, 并分析了土壤中 PAHs、农药、直链烷基苯等。珠江三角洲中心区域土壤比邻近地区土壤具有更高的有机污染物浓度, 上述几种典型有机污染物的浓度与国民生产总值、人口密度、城市化水平等人为活动因素存在统计学意义上的正相关关系, 与土壤总有机碳含量之间没有显著的相关性, 说明导致有机污染物在珠江三角洲及周边地区土壤中空间分布的主要原因为区域人为活动, 而不是自然条件^[66-69]。

东莞是珠江三角洲电子电器产品生产的集中地, 电子电器产品的生产使用过程, 会释放大量的 PBDEs, 另外, 珠江三角洲及周边地区进行的电子垃圾回收作业, 造就了世界闻名的电子垃圾回收地, 这些人为活动加剧了珠江三角洲及周边地区环境 PBDEs 污染。从 Zhang 等的综述可知, 珠江三角洲土壤 PBDEs 的研究多数集中在电子垃圾回收区域^[5], 贵屿电子垃圾回收区域土壤 PBDEs 浓度高达 4250 ng/g^[70], 清远龙塘电子垃圾回收区域土壤 PBDEs 浓度高达 9160 ng/g^[71], 深圳某工业区土壤 PBDEs 浓度高达 6000 ng/g^[72], 城市地区、农业用地土壤中 PBDEs 浓度则较低, 佛山土壤中 PBDEs 浓度仅 9.6 ng/g^[59]。

3.3 河流入海通量

珠江三角洲河网发达, 河流输运是珠江三角洲区域环境中有机污染物的重要迁移途径之一。Zeng等^[73-79]在 2005 年 3 月至 2006 年 2 月期间, 在珠江的八大入海口(虎门、蕉门、洪奇沥门、横门、磨刀门、鸡啼门、虎跳门、崖门)进行了为期 1 年, 每月 1 次的水体样品采集工作, 分析了八大入海水体样品中多种有机污染物的残留水平、组成特征, 并对 PAHs、PBDEs、OCPs、PCBs 等八大类重要有机污染物的来源解析、入海通量等科学问题进行了系统深入的研究。Ni 等建立了严格的河流采样技术^[80]和分子标志物研究体系^[76, 77, 81], 其所建立的分子标志物研究体系包括苯并噻唑、直链烷基苯等分子标志物, 通过分析分子标志物及与之具有相似物理化学性质的有机污染物, 可评估多种典型有机污染物的环境行为; Wang 等成功测算了珠江流域八大入海口处 PAHs 的年入海通量为 34 t^[79], 并对我国五大流域(珠江、长江、黄河、黑龙江、雅鲁藏布江) PAHs 的年入海通量进行了估算, 分别为 34、232、71、30 和

0.4 t^[79]; Guan 等测算了 PBDEs、OCPs、PCBs 的年入海通量分别为 2140、3090 和 215 kg^[74 82]。Ni 等还发现世界范围内从废弃汽车轮胎中排放的苯并噻唑人均国内排放量与人均国内生产总值成正比,间接证明人均汽车拥有量能体现了一个国家经济发展水平,从而清晰地阐述了人为活动强度与环境污染程度的内在关系^[81]。

3.4 沿海河口沉积物中有机污染物的环境行为

珠江三角洲陆源人为活动产生的污染物可通过大气传输及河流径流作用进入广东省沿海河口及海洋环境,另一方面,广东省沿海的河口和海湾有很多海水养殖场,频繁的养殖活动产生的污染物亦可排放进入沿海环境。沿海沉积物是人为活动产生的有机污染物的一个重要的汇,沉积物环境相对较为稳定,能够很好地记录区域人为活动污染特征,柱状沉积物中有机污染物的历史记录能够反演人为活动的历史变化^[83 84]。沉积物中有机污染物在生物扰动及其他扰动作用下再悬浮进入水体,因此,沉积物也被确认为是有机污染物的二次污染源。蓄积在沉积物中的有机污染物可能发生降解,生成毒性更大的降解产物^[83]。研究人员对珠江口沉积物环境的有机污染开展了大量的工作,在珠江口沉积物中检测到多种有机污染物,包括传统的污染物: PAHs^[10], PBDEs^[85], OCPs^[6 8], PCBs^[86]等,以及近年来新兴的新型有机污染物,包括新型卤代阻燃剂、有机磷阻燃剂及抗生素等^[14 17 19 87]。

Liu 等^[88]采集了广东省东部(粤东)及西部(粤西)几个海湾的沉积物,分析了其中 PAHs, OCPs, PBDEs 的残留水平及组成特征,结果发现,粤东沿海沉积物中 PBDEs 和 PAHs 浓度高于粤西沿海沉积物中的浓度。他们^[88]将粤东、粤西沉积物中 PAHs, OCPs, PBDEs 的残留水平与珠江口沉积物中这几类有机污染物的浓度比较,结果发现,粤东与粤西沿海沉积物中有机污染物浓度远低于珠江口沉积物中的浓度,这种浓度空间分布模式与区域经济发展水平和人口密度高度吻合,说明人为活动是造成这三类有机污染物空间分布的主要因素。阳江海陵湾是广东省沿海典型的海水养殖区,研究表明渔船防污漆是海水养殖区 DDT 的主要来源^[89 90], Yu 等^[83]在海陵湾采集了 4 个柱状沉积物样品,研究 DDT 在野外条件下的降解,降解路径研究结果显示,海陵湾沉积物环境中 DDT 的主要降解产物为 DDD, DDT 的有氧降解产物 DDE 则可进一步降解为更高级的降解产物 DDMU(dichlorodiphenylmonochloroethylene)。

化学进展, 2017, 29(9): 943 ~ 961

4 珠三角典型有机污染物人体暴露及人群暴露风险

4.1 污染物人体暴露及研究方法

珠三角环境中的有机污染物最终将可能影响该地区居民的健康状态。2012 年,美国国家科学院国家研究理事会给出了人体暴露科学新定义,认为该科学研究人与其环境中化学、物理或生物媒介的接触,并增进有关引起或防治不良健康结局的事件机制和动力学的知识。该定义基于早期 Barr 对暴露科学的定义,强调接触的动力学和机制^[91]。人体暴露科学经过 100 余年的发展,基于人体内暴露和外暴露,逐渐形成了“自下而上”及“自上而下”两类方法来研究人体污染物暴露情况。

人体对污染物的暴露途径主要有三个:即呼吸、饮食和皮肤接触。“自下而上”法基于污染物的人体暴露途径,考虑各种环境介质中污染物的污染程度、界面过程、暴露持续时间、吸收因子等多个因素,通过暴露模型来估算人体对污染物的暴露情况。这种研究方法虽然能够厘清每种污染源对人体暴露的影响,但却耗费大量精力来进行污染物环境介质浓度及各种暴露因子的测试和估算。污染物来源往往多且复杂,人体所接触的一切环境介质皆有可能,因而最终的暴露模型也不完美,不能很好地反映人体的真实暴露情况。“自上而下”法以人本身为出发点,利用生物监测方法来测定人体样本中污染物的内暴露情况,不考虑污染物的来源,反映一个整体的、真实的暴露结果,能反映个体对化学物质新陈代谢的差异性和敏感性。但这种方法对于衡量潜在污染源对人体暴露的影响有一定的局限性。因此,往往两种研究方法的有机结合,才能够全方位的诠释人体对污染物的暴露水平、追踪暴露来源、研究污染物人体代谢,从而为准确评估人体污染物暴露风险,减少暴露来源提供可靠的数据支撑。

4.2 生物监测在人体污染物暴露研究中的应用

人体暴露研究中所讲的生物监测指的是“对人体血液、尿液、唾液或者其他人体样本中污染物或其代谢产物进行测定,从而直接衡量人体对环境污染物的暴露”的一种方法。生物监测在人体污染物暴露研究中占有重要的位置。

伴随着人们对环境和人体健康关系认识的逐步深刻,各种分析检测技术灵敏度的提高,生物监测在过去十来年发展十分迅猛。近年来,美国、加拿大、欧盟、德国、瑞士等发达国家先后成立了专门的生物

• 951 •

监测研究机构来监控本国居民对各种环境污染物的暴露情况。例如,从1999年至今,美国疾控中心已就普通人群对环境污染物的暴露发布了4次国家报告。我国疾控中心也于2009年对8个省份近2万名6~60岁普通居民进行了尿液和血液的采集,并对30种金属、15种农药和除草剂以及7种挥发性有机代谢产物进行了测定,为研究我国普通居民对污染物的暴露水平提供了基础数据^[92]。不仅如此,结合流行病学和生物标志物研究,科学家能够尝试分析研究对象的健康状态与污染物暴露之间的关系^[93~96]。

目前,使用生物监测技术研究人体污染物暴露,首先,主要是利用生物监测调查特定人群对污染物的暴露特征。对人体中污染物或其代谢产物进行监测,得到其暴露浓度水平和指纹特征,能够反映该人群对污染物暴露的大致情况。这些研究的目的通常是“发现、衡量、控制”,即时间上和空间上能够发现人体或其周围环境中污染物的特定变化,或者能够发现特定人群和对照组之间的差别化合物,从而使被监测者及时了解自身对污染物的暴露状态,衡量该暴露可能带来的风险(与参考剂量相比较),也能够及时、有效地指导决策者制定相应的政策来控制污染源,从而减少人体暴露,并能够衡量这些政策的有效性。此外,这类研究也为模型模拟污染物在人体内的代谢提供了基础数据。

近十年来,珠三角针对有机污染物如OCPs, PCBs, PBDEs等在人体中的暴露研究较多(表1)。例如,Qu等^[97]对比了电子垃圾拆解工人和对照地普通居民血清中PBDEs的暴露情况,发现受工作环境的影响,电子垃圾拆解工人体内PBDEs的浓度高于对照组居民10倍以上,并证明了BDE-209能够被人体富集,继而代谢为低溴代物质,引起PBDEs在人体内的积累;Fan等^[98]测定了交通繁忙地区和对照地区幼儿尿液中PAHs代谢产物的浓度水平,证明了车辆交通带来的PAHs污染能够影响到周围居民对PAHs的暴露情况;Qin等^[99]与Wang等^[100]研究了香港普通居民血液中有有机污染物或其代谢产物的污染状态,证明居民体内这些有机污染物的含量与居民的饮食,特别是食用海鲜关系密切,可能是其主要的来源。总之,这些研究反映了有机污染物在母乳、血液、头发等人体样本中的污染状态及对周围环境、污染源的映射,有机污染物在不同人群之间的暴露差别,污染物在人体内的迁移、转化、代谢,及污染物暴露的生物标志物等,很好地展示了生物监

测在研究污染物人体暴露中的优势。表1中给出了近年来珠三角针对有机污染物的一些生物监测研究及其相关的结果、结论。

其次,生物监测能够寻找污染物人体暴露的生物标志物。不同污染物通过各种途径进入人体后最终的归宿和对人产生的效果是不同的。寻求合适的生物标志物反映人体对污染物的暴露量、污染物对人体的作用或人体对污染物的反应,始终是人体污染物暴露学一个研究热点。例如对parabens,包括美国疾控中心都以人体尿液中的parabens母体为标志物来反映人体暴露,但近期研究证明,其羟基代谢产物的浓度要远高于母体,可能是更好的暴露标志物^[101]。

再次,生物监测与流行病学、代谢组学相结合,有可能锁定可能引起疾病的环境污染物,为进一步探索致病机理奠定基础。研究表明,基因不是造成人类疾病的关键因素,大约有10%的疾病源于遗传因素,而关键因素是人们每天所处的环境暴露。传统环境流行病学领域通常将污染物生物监测数据与疾病做简单的相关性统计分析,存在很大的假阳性可能性,但结合代谢组学,将污染物与内源性代谢产物之间的关系也考虑进去,就能很大程度上降低可能出现的假阳性。目前,这类研究还比较少见。

2012年,美国国家科学院国家研究理事会在有关21世纪暴露科学的讨论中,“内暴露”是主要概念,在过去15年中,“更加重视暴露内标志物的使用,从而确定暴露-反应关系”^[91],而生物监测反映的就是人体内暴露。作为基础手段,生物监测将结合环境流行病学、代谢组学、信息学等为研究污染物人体暴露开拓新的研究热点。

4.3 珠三角居民对典型有机污染物的暴露

研究居民对有机污染物的暴露,主要是厘清有机污染物人体暴露量、暴露源、暴露带来的健康风险。如前所述,内外暴露相互结合一般能系统地回答这些问题。内暴露,即生物监测显示的人体有机污染物浓度水平、指纹特征、可能代谢参数反推的人体有机污染物暴露总量;外暴露,有机污染物环境浓度、指纹特征、利用暴露参数估算的人体暴露量。将这些结果结合,一般可以判断人体中有机污染物的来源,也可能估计污染源对人体总暴露的贡献,能够结合有机污染物在某种暴露途径下的参考剂量来评估有机污染物暴露给人体带来的健康风险。

健康风险评估可分为致癌物质风险评价(无阈化合物)和非致癌物质风险评价(有阈化合物)

两类。其健康风险评价先计算出暴露量,再和相应的参考剂量进行比较。近年来,针对珠三角居

民污染物的暴露研究也主要围绕有机污染物展开。

表1 珠江三角洲地区有机污染物人体暴露的相关研究

Table 1 Human exposure analyses of organic contaminants in the Pearl River Delta region

Sample	Organic pollutant	Year	Location and population	Results	ref
breast milk (n = 238, mixture)	PBDEs, PCBs, OCPs, Dioxins	2001 ~ 2002	Guangzhou and Hong Kong; general population	Concentrations of HCHs were much lower than those of 1985. Hong Kong had the highest level of beta-HCH (940 ng/g lipid), possibly a residual effect of previous high exposures in the 1970s. Continuous monitoring of POPs in human milk, especially beta-HCH, is needed for surveillance and interpretation of time trends, and for linkage to strict enforcement of agricultural regulations.	127
breast milk, blood, umbilical cord blood (n = 30, paired)	OCPs	2004	Guangzhou; general population	The concentrations of target compounds in breast milk and mother blood were comparable to other cities in China; the concentration of OCPs (lipid) were followed the sequence as breast milk > umbilical cord blood > mother blood. β -HCH and p,p' -DDE were the dominant compounds and accounted for 80% of HCHs and DDTs.	128
serum (n = 47)	PBDEs, PCBs, OCPs	2005	electronic waste dismantling workers in Guiyu; general population in Haojiang	Concentrations of PBDEs and OCPs were higher in dismantling workers than those in general population, but the difference was not found for PCBs. The contribution of PBDEs to total targets was 46% in workers but only 8.7% in control population. No relationship was found between PBDEs and OCPs or PCBs, indicating different sources. Extremely high concentration of BDE-209 was detected in human serum (3100 ng/g lipid).	129
serum (n = 20)	PBDEs	2005	electronic waste dismantling workers in Guangzhou; general population in control group	Concentrations of PBDEs in serum of occupational workers were times higher than those in control, especially highly brominated compounds. This study indicated that BDE-209 could be accumulated by human, metabolized to low brominated compounds and accumulated.	97
breast milk (n = 20)	DDTs	2005	electronic waste dismantling area in Guiyu; general population	The average concentration of DDTs was 305 ± 109 ng/g lipid. The baby daily exposure of DDTs from breast milk was 1.69 ± 1.86 μ g/kg body wt./day, lower than the suggested daily reference dose (10 μ g/kg body wt./day), and health risk from DDTs exposure for baby was not high.	130
plasma (n = 111)	PBDEs, PCBs, OCPs, PAHs	2008	Hong Kong; General population	Concentrations of HCHs and DDTs were higher than other countries. The contaminants in the blood were positive associated with the consumption of seafood, age or BMI. The concentrations of several pollutants were higher in serum of female serum than male, and in smokers than non-smokers, such as p,p' -DDE, p,p' -DDT, BDE-99, and acenaphthene.	99
plasma (n = 116)	OH-PBDE, Me-PBDEs, Bromophenols	2008	Hong Kong; General population	The median concentration of Me-PBDEs, OH-PBDEs and bromophenols was 4.5×10^{-3} , 81 and 3.7 pg/g. The dominant compounds were 3-MeO-BDE-47, 6-OH-BDE-47 and 2,4,5-TBP. Dietary, especially seafood was the main source for human exposure. The degradation of OH-PBDEs to bromophenols was the main way for the excretion of OH-PBDE from human body.	100
urine (n = 100)	Phthalate metabolites	2010	Guangzhou; General population	People are widely exposure to phthalates in Guangzhou, and levels were higher than those in Northern cities in China. The exposure of DBP was high.	114
urine (n = 74)	PAH metabolites	2010	Heavy traffic area in Guangzhou and control area; preschool children	The concentrations of PAH metabolites in children near heavy traffic area were higher than controls. Traffic PAHs would affect their occurrences in children and will trigger the DNA oxidative stress.	98

续表 1

Sample	Organic pollutant	Year	Location and population	Results	ref
hair ,serum (n = 32 , paired)	PBDEs	2011	Qingyuan; electronic waste dismantling workers	The higher contribution of exogenous exposure for less-brominated congeners could be related to their relatively lower log K_{OW} and higher volatility than higher-brominated congeners , which make them more readily to evaporate from dust and then to be adsorbed on hair. Significant positive relationships were found in tri- to hepta-BDE congeners between hair and serum , but this relationship was not found for octa- to deca-BDE , which may be attributed to the different the half-lives between highly brominated congeners and less-brominated.	131
hair(n = 140) blood(n = 78)	DDTs	2010 ~ 2011	suburban area of Qingyuan; general population	Concentrations of DDTs were significantly higher in female hair in those in male , and the respective median value was 40. 8 and 20. 6 ng/g; levels of DDTs in hair were associated with age , but such kind of relationship was not observed between DDTs in blood and age. The occurrence of DDTs in hair may be used as biomarkers to reflect human exposure to DDTs.	132
blood(n = 53)	PAHs	2010 ~ 2011	Guangzhou; male with fertility problems	Concentrations of PAHs were higher in smoker or drinker than those in no-smoker; The PAHs in blood in the volunteers were significantly associated with sperm activities.	133
hair(n = 173)	Dechlorane Plus (DP)	2010 ~ 2011	Qingyuan; electronic waste dismantling workers	Among target contaminants , anti-Cl11-DP was the dominant compound , ranging from 0. 02 ~ 58. 32 ng/g. DP in dust was the main source for human exposure. The occurrence of anti-Cl11-DP was mainly from environment , not the biotransformation of parent.	110
breast milk , placenta and umbilical cord blood , baby urine(n = 30 , paired samples)	PBDEs	2012	Guangzhou , Foshan , Dongguan , Zhongshan , Zhuhai; General population	Among target PBDEs , BDE-4 was the dominant. Octa-PBDEs were frequently detected in placenta and umbilical cord blood , and low brominated targets were frequently found in breast milk and baby urine. The baby exposure of PBDEs form breast milk was relative higher in this region than others.	134
urine (n = 175)	organop- hosphate metabolites	2014	Electronic waste dismantling sites and control sites; General population	The concentrations of bis(2-chloroethyl) phosphate (0. 72 ng/mL) and diphenyl phosphate (0. 55 ng/mL) were the highest metabolites. The levels of organophosphate metabolites in residents of electronic waste dismantling sites were higher than those in control group. The organophosphate metabolites were associated with the DNA damage biomarker of oxidative stress.	135

4. 3. 1 南方水产品中 POPs 污染状态、人体暴露风险、来源追踪

鉴于食用鱼类、海鲜对人体中有机污染物含量及分布的影响,本课题组先后对珠江三角洲各种食用鱼、海鲜产品中有机污染物的污染情况进行了研究。Meng 等^[102]发现,有机污染物在养殖鱼,特别是海水养殖鱼类中的浓度要高于淡水养殖和海洋捕捞鱼类;由食用鱼类带来的有机污染物造成的健康风险较小,城镇居民通过食用鱼类食物每天摄入的 DDTs、HCHs、PCBs 和 PBDEs 的最高水平分别为 45. 5、1. 35、0. 46、0. 30 ng/kg 体重,摄入量远低于世界卫生组织和联合国粮农组织推荐的每天可摄入量标准。该研究成果在 *Environmental Science and Technology* (*ES&T*) 上发表后在国际上引起了关注,

ES&T 同时进行了专题介绍 (*ES&T* 2007 , 41: 1803 ~ 1804) ,呼吁公众在摄取鱼类蛋白质与规避鱼类中有机污染物可能带来的健康风险之间,应当持有一个平衡的心态。Meng 等还发现,与呼吸暴露相比,鱼类食物是人们摄入 PBDEs 的主要途径,分别占 30% 和 70%^[103]。与此同时,Guo 等研究了珠三角海鲜中有机污染物的污染状况和人体暴露风险^[104-106]。研究表明,BDE-209 是海鲜中最主要的 PBDEs 同系物。珠三角居民通过海鲜每天摄入 DDTs 和 PBDEs 的量为 147 ~ 564 ng 和 4. 7 ~ 18. 5 ng,且主要通过鱼类和软体类海鲜摄入(> 90%)。通过海鲜摄入 PBDEs、PAHs 带来的健康风险不高,而 DDTs 却有一定的潜在风险。在此基础上,本课题组继续对海水养殖鱼类以及部分养殖海产品中高

浓度的有机污染物的来源进行追踪研究,发现冰鲜杂鱼在海水养殖业中的直接使用,是养殖鱼体内 POPs 的主要来源^[107]。此外,海水养殖区环境中有机污染物一定程度上受到被污染鱼饲料、水体和沉积物的影响,特别是 DDTs,而防腐漆是海水养殖区内 DDTs 的主要来源^[108,109]。

4.3.2 各种环境介质中 POPs 污染情况及暴露健康风险

水体、大气、食物、土壤、灰尘、沉积物、个人护理品等环境介质中的污染物,都可能通过不同的途径

进入人体,从而对人体健康造成潜在风险。珠三角各种环境介质中都可以检出有机污染物,但总体来看,单独暴露于一种介质中某一类污染物,一般并不会给本地区居民的健康产生潜在的风险(表 2)。一般来说,有机污染物在人体内的累积主要源于饮食,尤其是鱼类和海鲜产品的摄入;其次是室内的灰尘,这个污染源在非饮食暴露中是有机污染物最重要来源,尤其是对青少年。因此,适当控制对鱼类和海鲜产品的摄入,有助于降低人体对有机污染物的暴露量。

表 2 珠三角环境介质中有机污染物污染及人体暴露健康风险

Table 2 Environmental occurrences of organic contaminants in the Pearl River Delta and the associated human health risks

Sample	Organic pollutant	Year	Location	Results	ref
vehicle parking lots	PCDD/Fs	2006	Guangzhou	Daily PCDD/F doses inhaled by park-workers were estimated to be between 0.099 ~ 0.227 pg I-TEQ kg ⁻¹ d ⁻¹ .	136
meat, edible oils, nuts, milk and wine	PBDEs, PCBs, OCPs, PAHs	2007	Hong Kong	The concentrations of PAHs, DDTs, PCBs and PBDEs in food tested in the present study were all below various safety guidelines.	137
vegetable	PAHs, OCPs, PCBs, phthalates	2009	Huizhou, Guangzhou	Human risk from target compounds by consumption of vegetable in females was higher than that in males, mainly by OCPs, but was at the low level.	138
indoor dust and air particle (PM _{2.5})	PBDEs	2010	Guangzhou and Hong Kong	Compared with indoor PM _{2.5} , indoor dust ingestion made an important contribution of particle associated PBDEs exposure for adults and toddlers. Dust ingestion was the predominant PBDEs exposure route for toddlers.	139
adult total diet	OCPs	2010 ~ 2011	Hong Kong	The dietary exposures to the OCP residues analysed would be unlikely to pose unacceptable health risks to Hong Kong adults.	140
total diet	Dioxins, dioxin-like PCBs	2010 ~ 2011	Hong Kong	The average exposure dose of dioxins and dioxin-like PCBs was 21.9 pg/month/kg I-TEQ, which was 31.3% monthly permit dose. The sources for target contaminants were fish and seafood (61.9%), followed by meat, poultry and game and their products (20%). The estimated dietary exposures are unlikely to be a significant health concern.	141
total diet	PBDEs	2010 ~ 2011	Hong Kong	The mean dietary PBDEs exposures of the Hong Kong people were 1.34 ng kg ⁻¹ body weight day ⁻¹ . The main dietary source of PBDEs was "fish and seafood and their products" (27.3%), followed by "meat, poultry and game and their products" (20.7%), "cereals and their products" (15.9%), and "fats and oils" (15.9%). The estimated dietary exposures are unlikely to be a significant health concern.	142
breast milk	PBDEs	2012	Guangzhou, Foshan, Dongguan, Zhongshan and Zhuhai	The exposure dose of PBDEs for baby from breast milk were relative higher than other areas in China, but were lower than the suggested reference dose of 10 μg/kg/day.	134
coastal fish and invertebrates	DDTs, PCBs, DPs, DBDPE, alternative halogenated flame retardants (AHFRs) etc.	2013	Pearl River Estuary	The total estimated daily intakes (EDIs) of DDTs, PCBs, PBDEs, and AHFRs were 28, 12, 1.0, and 0.18 (ng/kg) /d, respectively, via seafood consumption. These concentrations are not expected to pose health risks to humans.	143

4.3.3 人体头发中 DP 污染状态及来源

2010 Zheng 等在广东清远电子垃圾拆解地采集了当地居民头发及室内灰尘的样本,同时选取普

通农村和城市作为参照,分析了人体头发和灰尘样本中 DP 的污染情况^[110]。DP 在头发和室内灰尘中的浓度范围分别是 0.02 ~ 28.32 ng/g 及 2.78 ~

4197 ng/g。该研究发现,受周围环境的影响,电子垃圾拆解地居民体内及室内灰尘中的 DP 浓度均高于对照地;室内灰尘和人体头发中 DP 浓度存在显著相关性,且 *anti*-DP 占 DP 总浓度的比例在两个介质中一致,表明室内灰尘是人体中 DP 的主要来源之一。

4.3.4 环境多介质中 PCDD/Fs 人群健康风险评估
胡习邦等^[111]基于珠三角不同环境介质及食物中 PCDD/Fs 浓度的文献报道,利用 VLIER-HUMAAN 模型(暴露-效应法)评估了该区域不同暴露途径下 PCDD/Fs 暴露对人群可能产生的潜在健康风险。由于水体中 PCDD/Fs 浓度水平非常低,该研究主要考虑了大气、土壤和食物等因素的影响。经过计算,珠三角地区成人 PCDD/Fs 的 WHO1998-TEQ 暴露量为 3.31 pg/kg/day,而儿童的 WHO1998-TEQ 暴露量高达 12.2 pg/kg/day。这其中,来自于食物的暴露是最主要的(>98%),其次是大气呼吸(~1.5%)和其他。食品暴露中,水产品是主要途径,约占总摄入量的 70%,蔬菜和肉蛋类分别占了 16.6%和 10.5%,其他较低。对于成人来说,本研究所估计摄入量小于 WHO 等组织建议的每天摄入量 4 pg/kg/day,但儿童的摄入量却比较高,说明儿童存在一定的健康风险,需要采取相应的措施。

4.3.5 内、外暴露两种途径研究人群对典型内分泌干扰物暴露

自 2010 年起,Guo 等^[112-115]从生物监测和环境外暴露两个方向,讨论了中国普通人群对邻苯二甲酸酯的暴露及来源问题。研究发现,我国居民对邻苯二甲酸酯的暴露处于世界中等水平,具有其特殊的指纹特征,对 DMP, DBP, DIBP 的暴露量高于欧美国家。同时,Guo 等通过分析室内灰尘、个人护理品、食品、非处方药等环境介质中邻苯二甲酸酯的污染情况并进行相应的人体暴露估算,发现饮食是高分子量邻苯二甲酸酯的主要来源,室内灰尘、常见非常方药品等对人体总暴露量的贡献不是很大。这是目前有关中国普通居民对邻苯二甲酸酯暴露较为系统的研究,从生物监测和环境监测两个方向考虑,所得暴露结果基本没有数量级差异。

同样,丁锦建^[116]也从人体和环境两个角度出发,分析了我国东部地区不同环境介质和人体样本中有机磷阻燃剂的残留特征,估计了人体总暴露量,并鉴别了环境主要暴露途径对总暴露贡献率。研究表明,有机磷阻燃剂在各种环境介质中都可以检出,

包括:室内灰尘、室内大气颗粒物、沉积物、饮用水、膳食、人体胎盘、人体尿液等。通过研究青少年学生对有机磷阻燃剂的暴露情况,发现青少年体内主要是(1,3-二氯-2-丙基)磷酸三酯(TDCPP)(中值:5.24 ng/mg 肌酐)、N-丁基三磷酸盐(TnBP)和(2-氯丙基)磷酸三酯(TCPP)。青少年学生体内有机磷阻燃剂主要来源为灰尘摄入、呼吸暴露和膳食摄入,三种途径的贡献率分别为 42.8%,29.3%和 27.8%。

4.4 人体有机污染物暴露研究中的新观点

近年来,人体暴露科学在人体暴露途径、暴露参数、污染物生物有效性等方面产生了一些新的观点,分别阐述如下。

4.4.1 皮肤-大气转移吸收污染物的重要性

对有机污染物,特别是 POPs 的人体暴露研究,往往考虑经呼吸摄入、食物摄取、灰尘误食及皮肤吸收等途径。然而,与皮肤相关的暴露评价则是侧重于接触式转移,即接触到受污染的颗粒物(灰尘、土壤、个人护理品等),而对于皮肤通过大气-皮肤转移吸收大气污染物,无论颗粒态还是气态污染物,这个途径与呼吸暴露相似,是一个不断发生的过程,却极少受到关注。

近期,美国一项研究表明^[117],经过 6 h 的邻苯二甲酸酯 DEP 和 DBP 气态暴露,DEP 和 DBP 经皮肤直接吸收及呼吸摄入的平均摄入量基本相当。此外,经皮肤吸收与呼吸摄入,其志愿者们尿液中 DEP 和 DBP 的代谢物浓度皆同时呈现快速上升的趋势。该实验表明经皮肤吸收大气中的半挥发性有机物是一个重要的暴露途径,特别是对于低分子量物质。

本课题组在研究烧烤烟气对人体 PAHs 暴露的影响时,也发现当消费者在夏天暴露于室外的烧烤烟气时,皮肤吸收可作为人体摄入大气污染物的主要途径之一^[118]。例如,在每日约 1 h 的烧烤烟气暴露中,通过皮肤吸收 PAHs 的总通量(BaP 等效浓度(BaP_{eq}浓度):0.2~50 ng/day),大于经呼吸摄入量(BaP_{eq}浓度:2.8~26 ng/day),且与通过食用烧烤食品的摄取量(BaP_{eq}浓度:22~220 ng/day)相当。此外,通过皮肤吸收气态 PAHs 的终生致癌风险(95%的置信区间:1.7 × 10⁻⁸~9.8 × 10⁻⁶)高于通过呼吸摄入颗粒态及气态 PAHs(95%的置信区间:1.2 × 10⁻⁸~4.8 × 10⁻⁶)。

此外,皮肤通过衣服作为中间媒介进而吸收大气污染是非常有可能的。化合物从大气转移至衣

料,衣料可以累积气态化合物,被吸附的化合物也会再次释放到环境介质中。

就人体通过皮肤吸收烧烤烟气中的 PAHs,以及衣物作为媒介使人体暴露于大气中的有机污染物,我们课题组先后在 *ES&T* 上发表学术论文^[118]和主旨文章^[119],提出烧烤烟气是一个被忽视的室外的健康危害,且电子垃圾焚烧烟气中有机污染物,如 BDE-47、BDE-99 经过衣服-人体皮肤被吸收也是一个重要的暴露途径。这些研究论文强调一个观点,即与呼吸暴露类似,皮肤暴露于大气中的污染物也是一个持续的过程,对污染物人体总暴露的贡献有时不能忽略。我们的这一观点,得到了学术界广泛认可,相关的主旨文章被 *ES&T* 评选为“*ES&T*'s Best Paper of 2016”,在主旨文章类为“First Runner-Up”^[120]。

4.4.2 考虑大气中不同粒径颗粒物来评估污染物人体呼吸暴露

目前,大多数大气污染物暴露研究,考虑的主要是大气颗粒物在空气中的总浓度。然而,不同粒径颗粒物进入人体呼吸系统的深度不同。一般而言,粒径大于 10 μm 的颗粒物被鼻腔和咽喉截住,不会进入肺部;5~10 μm 的颗粒物可以在咽喉通过物理机制去除;小于 5 μm 的颗粒物会到达支气管;小于 2.5 μm 的颗粒物会通过呼吸进入肺部最深处。由于污染物在不同粒径尺度颗粒物上的分布差异较大,而不同粒径的颗粒物进入人体呼吸系统的效率也不同,因而其在呼吸系统内部沉积的效率也不同。粒径越小的颗粒物携带的污染物越多,越易进入肺部,对人体健康产生更大危害。

本课题组利用 MOUDI 收集了 11 个粒径级别的大气颗粒物,研究珠三角部分地区(包括广州市室内环境及广东省电子垃圾拆解区室内环境),大气中 POPs 污染状态及其相关的人体呼吸暴露情况^[56,121,122]。经过模型估算,发现电子垃圾拆解区居民对颗粒态 PBDEs 的呼吸暴露量为 44 ng/day,与其他地区人群通过食物对 PBDEs 的暴露量相当,颗粒态中卤化阻燃剂主要沉积在头部,主要是粗颗粒(69%~91%),而细颗粒态结合的卤化阻燃剂主要沉积在肺部(62%~80%)^[56]。

由此可见,人体通过颗粒物暴露于有机污染物,不仅要考虑颗粒物的粒径,还要考虑附着在颗粒物上具体的有机污染物种类。通过多粒径采样器模拟人体呼吸系统,能够更准确评估人体对有机污染物的呼吸暴露状态。

化学进展,2017,29(9): 943~961

4.4.3 食物中有机污染物人体生物可给性对其人体暴露的影响

食物是众多污染物,尤其是有机污染物进入人体最重要的途径。以往的研究暴露研究,一般仅考虑的是食物中污染物的含量,即假设食物中所有的污染物都能够被人体吸收,这显然高估了人体对污染物的暴露量。要进一步准确评估经由食物进入人体的污染物,我们需要回答以下几个问题:食物中污染物浓度是否均一?经过烹饪以后,污染物在浓度和形态上会发生什么变化?食物中的污染物进入人体后,是否能够被完全吸收?这些都和食物中污染物的生物可给性是有关系的,与污染物的物理化学性质、载体的性质及消化道内环境关系十分密切。

国内有关食物中有机污染物人体生物可给性的研究还相对较少,目前的研究主要针对的还是一些无机重金属类污染物,针对有机污染物的研究正在逐渐开展,主要是利用体外肠胃消化道模拟来进行。例如,丰荣鹏^[123]利用肠液和胃液模拟,计算中苹果中拟除虫菊酯类农药的人体生物可给性大约是 20%~70%,与 pH 值的变化有关;于艳新等^[124]通过大量的文献总结,发现对于 PCBs、PBDEs、PAHs 和 OCPs 这四类典型有机污染物,动物性食物中有机污染物的生物可给性在 3%~85%,而植物源性食物中有机污染物的生物可给性为 2.6%~60%,表明考虑食物中污染物生物可给性对于准确估计有机污染物人体暴露十分必要。

以有机污染物最大的来源食物鱼类为研究对象,以 OCPs 和 PBDEs 为目标污染物,本课题组研究了鱼肉在自然富集和人工加标的污染物的生物可给性差异,并讨论了烹饪的影响,并进一步评估了珠三角居民通过摄食鱼肉而暴露于有机污染物的量以及潜在的健康风险^[125]。研究结果表明,人工添加污染物和鱼类自然富集 DDTs 的生物可给性没有显著性差异;经过食用油处理以后,DDTs 的生物可给性从 60%增加到 83%,PBDEs 从 26%增加到 63%,表明食用油可以明显增加鱼肉中污染物的生物可给性;而对食用油的鱼肉经过油炸加热后,这两种物质的可给性都下降大约 20%。

由此可见,单纯的测定食物中污染物的浓度水平已经不能准确评估人体污染物暴露情况,进一步明确各类污染物在不同情况下的人体生物可给性的工作将继续进行。

4.4.4 健康风险评估中人体暴露参数

准确评估污染物带给人体的潜在健康风险,取

• 957 •

决于污染物浓度的准确测定、暴露时间、暴露强度、人体吸收因子等人体暴露参数的准确性。段小丽等^[126]曾比较过我国和美国、日本、韩国、欧洲国家一些常见暴露参数的数值,包括人群的年龄、体重、寿命,对各类食物的摄入量,皮肤暴露参数,呼吸频率,活动时间模式等,研究表明不同人群暴露参数差别较大,不能生搬硬套其他国家的数据。2013年,由中国环境出版社出版,中国环境保护部组织领导中国环境科学研究院、中国疾病预防控制中心等单位参与编写了《中国人群暴露参数手册》,对我国各类人群的环境暴露行为模式从人体生理特征,人群接触环境介质中污染物的时间、频率、途径和方式,人群人居环境中污染源分布情况,以及人群对暴露风险的防范行为等四个方面给予了具体的参数指导,是目前研究我国人群对污染物人体暴露最权威的参考书籍之一。

此外,在估计暴露剂量时,摄入率(表皮污染物渗透因子、污染物人体生物可给性、污染物人体代谢速率等)这个参数显得尤为重要。目前,对于这个参数的使用,大多有机污染物都认为是“1”,这显然是不准确的。估计污染物在不同暴露途径中的人体摄入率,也是最近研究的热点。

5 结论

有机污染物的区域环境地球化学行为及人体暴露是一个复杂的、系统的研究课题。研究者们对珠江三角洲区域有机污染物的环境行为与人体暴露已经开展了大量的研究,取得了丰硕的成果。值得庆幸的是,多种毒害性的持久性污染物的生产使用已经被禁止,然而,由于其持久性及难降解性,这些有机污染物将在很长的一段历史时期内存在。珠江三角洲各个环境介质、生物体、乃至人体中均检测到多种持久性有机污染物,如PBDEs、OCPs。另一方面,伴随着工农业生产生活等复杂人为活动,多种新型有机污染物排放进入环境,其中不乏内分泌干扰物等对生态环境会产生不利影响的物质,包括塑化剂等。总的来说,研究者在有机污染物的宏观区域环境行为研究方面,取得了很大的成果,而关于有机污染物的微观界面行为的研究尚处于初级阶段,仍有许多科学问题亟待攻克,比如有机污染物在大气-水体界面的迁移及通量有待更深入的研究。珠江三角洲地区污染物人体暴露的研究已经全面展开。由于历史原因,该地区各种有机污染物,尤其是PBDEs、OCPs和PAHs在全国范围内都处于一个较

高的水平,但单独一组污染物给本地区居民带来的健康风险还处于可接受范围之内。然而,对于某些特殊群体,如儿童、孕妇、职业暴露人群等,污染物暴露对其健康存在一定的潜在风险,需要进一步的关注和研究。

从目前来看,珠三角环境中承载了较高浓度的各类传统和新兴有机污染物,这对广大环境科学研究者来说,是机遇也是挑战,全面把握珠三角环境介质中各种污染物的污染状态,厘清排放清单,评估人群暴露健康风险,做好相应的环境管理,是研究该地区有机污染物永恒的主题。我国人口基数庞大、民族众多、地域辽阔、环境情况复杂。与欧美一些国家比较,我国有关人体污染物暴露的研究还是相对落后。例如,目前还没有全国性的人体污染物暴露报告形成,具体的暴露参数还需要进一步测定和完善,后续的管理法规不够健全等。21世纪的暴露科学同样给予了人体暴露科学新的愿景:发展快速检测技术,对突发的环境健康威胁能够快速评估并减缓暴露;利用模型识别和量化相关暴露可能对人类构成的健康威胁;根据适合的暴露评估制定相应的解决方案;发动更多的人和机构参与到人体暴露科学研究中^[91]。

参考文献

- [1] Hites R A. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(4): 945.
- [2] Undeman E, Brown T N, Wania F, McLachlan M S. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(16): 6249.
- [3] Liu H H, Bao L J, Zhang K, Xu S P, Wu F C, Zeng E Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47(17): 9866.
- [4] Wu C C, Yao Y, Bao L J, Wu F C, Wong C S, Tao S, Zeng E Y. *Environ. Pollut.*, 2016, 218: 1108.
- [5] Zhang K, Wei Y L, Zeng E Y. *Sci. Total Environ.*, 2013, 463/464: 1093.
- [6] Hong H S, Chen W Q, Xu L, Wang X H, Zhang L P. *Mar. Pollut. Bull.*, 1999, 39(1/12): 376.
- [7] Hong H, Wang X, Xu L, Chen W, Zhang L, Zhang Z. *J. Environ. Sci. Health Part A*, 2000, 35(10): 1833.
- [8] Li X D, Mai B X, Zhang G, Sheng G Y, Fu J M, Pan S M, Wai O W H, Li Y S. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2001, 67(6): 871.
- [9] Yuan D X, Yang D N, Wade T L, Qian Y R. *Environ. Pollut.*, 2001, 114(1): 101.
- [10] Mai B X, Fu J M, Zhang G, Lin Z, Min Y S, Sheng G Y, Wang X M. *Appl. Geochem.*, 2001, 16(11/12): 1429.
- [11] Kang Y H, Sheng G Y, Fu J M, Mai B X, Zhang G, Lin Z, Min Y S. *Mar. Pollut. Bull.*, 2000, 40(9): 794.
- [12] Zheng M H, Chu S G, Sheng G Y, Min Y S, Bao Z C, Xu X B. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2001, 66(4): 504.

- [13] Zheng G J, Martin M, Richardson B J, Yu H X, Liu Y, Zhou C H, Li J, Hu G J, Lam M H W, Lam P K S. *Mar. Pollut. Bull.*, 2004, 49(5/6): 520.
- [14] Feng A H, Chen S J, Chen M Y, He M J, Luo X J, Mai B X. *Mar. Pollut. Bull.*, 2012, 64(5): 919.
- [15] Huang W, Xie Z, Yan W, Mi W, Xu W. *Mar. Pollut. Bull.*, 2016, 111(1/2): 153.
- [16] Liu H, Cui K Y, Zeng F, Chen L X, Cheng Y T, Li H R, Li S C, Zhou X, Zhu F, Ouyang G F, Luan T G, Zeng Z X. *Mar. Pollut. Bull.*, 2014, 83(1): 358.
- [17] Li X H, Yin P H, Zhao L. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 2016, 23(19): 19341.
- [18] Peng X Z, Yu Y Y, Tang C M, Tan J H, Huang Q X, Wang Z D. *Sci. Total Environ.*, 2008, 397(1/3): 158.
- [19] Tan X X, Luo X J, Zheng X B, Li Z R, Sun R X, Mai B X. *Sci. Total Environ.*, 2016, 544: 77.
- [20] Zeng X Y, He L X, Cao S X, Ma S T, Yu Z Q, Gui H Y, Sheng G Y, Fu J M. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2014, 33(8): 1720.
- [21] Wang Y, Cheng Z N, Li J, Luo C L, Xu Y, Li Q L, Liu X, Zhang G. *Environ. Pollut.*, 2012, 170: 1.
- [22] Lick W. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40(18): 5610.
- [23] Totten L A, Gigliotti C L, Offenberg J H, Baker J E, Eisenreich S J. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37(9): 1739.
- [24] Bamford H A, Offenberg J H, Larsen R K, Ko F C, Baker J E. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33(13): 2138.
- [25] Koblížková M, Růžičková P, Cupr P, Komprda J, Holoubek I, Klanova J. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43(10): 3588.
- [26] Eek E, Cornelissen G, Breedveld G D. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(17): 6752.
- [27] Fernandez L A, Lao W, Maruya K A, Burgess R M. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(7): 3925.
- [28] Santschi P H, Bower P, Nyffeler U P, Azevedo A, Broecker W S. *Limnol. Oceanogr.*, 1983, 28(5): 899.
- [29] Perlinger J A, Tobias D E, Morrow P S, Doskey P V. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(21): 8411.
- [30] Bucheli T D, Gustafsson Ö. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2001, 20(7): 1450.
- [31] Rowe M D, Perlinger J A. *Atmos. Chem. Phys.*, 2012, 12(10): 4607.
- [32] Wong F, Jantunen L M, Papakyriakou T, Staebler R M, Stern G A, Bidleman T F. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 2012, 19(6): 1908.
- [33] Wang Y, Luo C L, Wang S R, Liu J W, Pan S H, Li J, Ming L L, Zhang G, Li X D. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49(1): 284.
- [34] Cabrerizo A, Dachs J, Moeckel C, Ojeda M J, Caballero G, Barcelo D, Jones K C. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45(11): 4740.
- [35] Liu Y, Wang S Y, McDonough C A, Khairy M, Muir D C G, Helm P A, Lohmann R. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 50(10): 4932.
- [36] Ruge Z, Muir D, Helm P A, Lohmann R. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49(23): 13777.
- [37] McDonough C A, Puggioni G, Helm P A, Muir D, Lohmann R. *Environ. Sci. Technol.*, 2016, 50(17): 9133.
- [38] Tidwell L G, Allan S E, O'Connell S G, Hobbie K A, Smith B W, Anderson K A. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49(1): 141.
- [39] McDonough C A, Helm P A, Muir D, Puggioni G, Lohmann R. *Environ. Sci. Technol.*, 2016, 50(21): 11575.
- [40] Liu Y, Wang S, McDonough C A, Khairy M, Muir D, Lohmann R. *Environ. Sci. Technol.*, 2016, 50(20): 10894.
- [41] Bao L J, Zeng E Y. *Trends Environ. Anal. Chem.*, 2014, 1: e19.
- [42] Lin D, Eek E, Oen A, Cho Y M, Cornelissen G, Tommerdahl J, Luthy R G. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2015, 2(11): 320.
- [43] Liu H H, Bao L J, Feng W H, Xu S P, Wu F C, Zeng E Y. *Anal. Chem.*, 2013, 85(22): 7117.
- [44] Belles A, Alary C, Criquet J, Ivanovsky A, Billon G. *Sci. Total Environ.*, 2017, 579: 72.
- [45] Feng Y, Wu C C, Bao L J, Shi L, Song L, Zeng E Y. *Environ. Pollut.*, 2016, 219: 866.
- [46] Zhang Y Z, Deng S X, Liu Y N, Shen G F, Li X Q, Cao J, Wang X L, Reid B, Tao S. *Environ. Pollut.*, 2011, 159: 694.
- [47] Möller A, Xie Z Y, Sturm R, Ebinghaus R. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(23): 8977.
- [48] Su Y S, Hung H, Sverko E, Fellin P, Li H. *Atmos. Environ.*, 2007, 41(38): 8725.
- [49] Guo L C, Bao L J, Wu F C, Yue Q, Zeng E Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(19): 11196.
- [50] Guo L C, Bao L J, She J W, Zeng E Y. *Atmos. Environ.*, 2014, 83: 136.
- [51] Zhang B Z, Guan Y F, Li S M, Zeng E Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43(24): 9142.
- [52] Li J, Zhang G, Xu Y, Liu X, Li X D. *J. Environ. Monit.*, 2010, 12(9): 1730.
- [53] Luo P, Bao L J, Guo Y, Li S M, Zeng E Y. *J. Hazard. Mater.*, 2016, 301: 504.
- [54] Luo P, Bao L J, Li S M, Zeng E Y. *Environmental Pollution*, 2015, 200: 10.
- [55] Luo P, Ni H G, Bao L J, Li S M, Zeng E Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(23): 13793.
- [56] Zhang B Z, Zhang K, Li S M, Wong C S, Zeng E Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46(13): 7207.
- [57] Klánová J, Harner T. *TrAc Trends Anal. Chem.*, 2013, 46: 139.
- [58] Li W L, Liu L Y, Song W W, Zhang Z F, Qiao L N, Ma W L, Li Y F. *Sci. Total Environ.*, 2016, 539: 286.
- [59] Zou M Y, Ran Y, Gong J, Mai B X, Zeng E Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41: 8262.
- [60] Yu H Y, Li F B, Yu W M, Li Y T, Yang G Y, Zhou S G, Zhang T B, Gao Y X, Wan H F. *Sci. Total Environ.*, 2013,

- 447: 160.
- [61] Zhang H B, Luo Y M, Zhao Q G, Wong M H, Zhang G L. *Chemosphere*, 2006, 63(4): 633.
- [62] Huang H L, Zhang S Z, Christie P. *Environ. Pollut.*, 2011, 159(1): 238.
- [63] Mckone T E, Maddalena R L. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2007, 26: 2494.
- [64] Masih A, Lal J K, Patel D K. *Water Qual. Expos. Health*, 2014, 6(4): 187.
- [65] 窦磊(Dou L), 杨国义(Yang G Y). *环境科学(Environmental Science)*, 2015, 36: 2954.
- [66] Wei G L, Bao L J, Guo L C, He Z C, Wu F C, Zeng E Y. *Sci. Total Environ.*, 2014, 487: 528.
- [67] Wei Y L, Bao L J, Wu C C, He Z C, Zeng E Y. *Sci. Total Environ.*, 2014, 473/474: 676.
- [68] Wei Y L, Bao L J, Wu C C, Zeng E Y. *Environ. Pollut.*, 2016, 215: 187.
- [69] Wei Y L, Bao L J, Wu C C, He Z C, Zeng E Y. *Sci. Total Environ.*, 2015, 514: 409.
- [70] Leung A O W, Luksemburg W J, Wong A S, Wong M H. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(8): 2730.
- [71] Luo Y, Luo X J, Lin Z, Chen S J, Liu J, Mai B X, Yang Z Y. *Sci. Total Environ.*, 2009, 407(3): 1105.
- [72] Qin P H, Ni H G, Liu Y S, Shi Y H, Zeng H. *Environ. Monit. Assess.*, 2011, 174(1): 259.
- [73] Guan Y F, Sojinu O S S, Li S M, Zeng E Y. *Environ. Pollut.*, 2009, 157(7): 2166.
- [74] Guan Y F, Wang J Z, Ni H G, Zeng E Y. *Environ. Pollut.*, 2009, 157(2): 618.
- [75] Ni H G, Lu F H, Luo X L, Tian H Y, Zeng E Y. *Mar. Pollut. Bull.*, 2008, 56(6): 1150.
- [76] Ni H G, Lu F H, Wang J Z, Guan Y F, Luo X L, Zeng E Y. *Environ. Pollut.*, 2008, 154(2): 348.
- [77] Ni H G, Shen R L, Zeng H, Zeng E Y. *Environ. Pollut.*, 2009, 157(12): 3502.
- [78] Wang J Z, Nie Y F, Luo X L, Zeng E Y. *Mar. Pollut. Bull.*, 2008, 57(6/12): 767.
- [79] Wang J Z, Guan Y F, Ni H G, Luo X L, Zeng E Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(16): 5614.
- [80] Ni H G, Lu F H, Luo X L, Tian H Y, Wang J Z, Guan Y F, Chen S J, Luo X J, Zeng E Y. *Environ. Monit. Assess.*, 2008, 143(1/3): 291.
- [81] Ni H G, Lu F H, Luo X L, Tian H Y, Zeng E Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(6): 1892.
- [82] Guan Y F, Wang J Z, Ni H G, Zeng E Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(17): 6007.
- [83] Yu H Y, Bao L J, Liang Y, Zeng E Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45(12): 5245.
- [84] Mai B X, Zeng E Y, Luo X J, Yang Q S, Zhang G, Li X D, Sheng G Y, Fu J M. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 49.
- [85] Mai B X, Chen S J, Luo X J, Chen L G, Yang Q S, Sheng G Y, Peng P A, Fu J M, Zeng E Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 3521.
- [86] Pintado-Herrera M G, Wang C, Lu J, Chang Y P, Chen W, Li X, Lara-Martin P A. *J. Hazard. Mater.*, 2017, 323(Pt A): 128.
- [87] Liang X M, Chen B W, Nie X P, Shi Z, Huang X P, Li X D. *Chemosphere*, 2013, 92(11): 1410.
- [88] Liu L Y, Wang J Z, Qiu J W, Liang Y, Zeng E Y. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2012, 31(6): 1194.
- [89] Yu H Y, Shen R L, Liang Y, Cheng H, Zeng E Y. *Environ. Pollut.*, 2011, 159(12): 3700.
- [90] Wu C C, Bao L J, Tao S, Zeng E Y. *Environ. Pollut.*, 2016, 210: 253.
- [91] Liou P J, Amith K R. *Environ. Health Perspect.*, 2013, 121(4): 405.
- [92] 闫慧芳(Yan H F), 朱宝力(Zhu B L), 黄汉林(Huang H L), 邵华(Shao H), 宋新魁(Song X K), 于善法(Yu S F), 姬红蓉(Ji H R), 李建国(Li J G), 彭珊茁(Peng S Z), 张云江(Zhang Y J), 韩长城(Han C C), 张晓曦(Zhang X X), 张龙连(Zhang L L), 郑玉新(Zheng Y X). *中华预防医学杂志(Chinese Journal of Preventive Medicine)*, 2014, 48(2): 147.
- [93] Angerer J, Ewers U, Wilhelm M. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 2007, 210(3/4): 201.
- [94] Albertini R, Bird M, Doerrer N, Needham L, Robison S, Sheldon L, Zenick H. *Environ. Health Perspect.*, 2006, 114(11): 1755.
- [95] Asimakopoulos A G, Thomaidis N S, Koupparis M A. *Toxicol. Lett.*, 2012, 210(2): 141.
- [96] Yang M H, Park M S, Lee H S. *J. Environ. Sci. Health Part C*, 2006, 24(2): 183.
- [97] Qu W Y, Bi X H, Sheng G Y, Lu S Y, Fu H, Yuan J, Li L P. *Environ. Int.*, 2007, 33(8): 1029.
- [98] Fan R, Wang D, Mao C, Ou S, Lian Z, Huang S, Lin Q, Ding R, She J. *Environ. Int.*, 2012, 42(1): 53.
- [99] Qin Y Y, Leung C K M, Lin C K, Leung A O W, Wang H S, Giesy J P, Wong M H. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45(4): 1630.
- [100] Wang H S, Chen Z J, Ho K L, Ge L C, Du J, Lam M H W, Giesy J P, Wong M H, Wong C K C. *Environ. Int.*, 2012, 47: 66.
- [101] Wang L, Kannan K. *Environ. Int.*, 2013, 59: 27.
- [102] Meng X Z, Zeng E Y, Yu L P, Mai B X, Luo X J, Ran Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(6): 1821.
- [103] Meng X Z, Zeng E Y, Yu L P, Guo Y, Mai B X. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(14): 4883.
- [104] Guo J Y, Wu F C, Mai B X, Luo X J, Zeng E Y. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55(22): 9152.
- [105] Guo J Y, Wu F C, Shen R L, Zeng E Y. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2010, 73(7): 1812.
- [106] Ni H G, Guo J Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 61: 2013.
- [107] Guo Y, Yu H Y, Zhang B Z, Zeng E Y. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, 57(9): 3674.
- [108] Yu H Y, Guo Y, Bao L J, Qiu Y W, Zeng E Y. *Mar. Pollut. Progress in Chemistry*, 2017, 29(9): 943~961

- Bull. ,2011 ,63(5/12) : 572.
- [109] Yu H Y , Zhang B Z , Giesy J P , Zeng E Y. Environ. Int. , 2011 ,37(7) : 1190.
- [110] Zheng J , Wang J , Luo X J , Tian M , He L Y , Yuan J G , Mai B X , Yang Z Y. Environ. Sci. Technol. ,2010 ,44(24) : 9298.
- [111] 胡习邦(Hu X B) , 许振成(Xu Z C) , 王俊能(Wang J N) , 张修玉(Zhang X Y) . 生态环境学报(Ecology and Environmental Science) ,2011 ,20(2) : 311.
- [112] Guo Y , Zhang Z F , Liu L Y , Li Y F , Ren N Q , Kannan K. J. Agric. Food Chem. ,2012 ,60(27) : 6913.
- [113] Guo Y , Wang L , Kannan K. Arch. Environ. Contam. Toxicol. , 2014 ,66: 113.
- [114] Guo Y , Wu Q , Kannan K. Environ. Int. ,2011 ,37(5) : 893.
- [115] Jia L L , Lou X Y , Guo Y , Leung K S Y , Zeng E Y. Environ. Int. ,2017 ,98: 137.
- [116] 丁锦建(Ding J J) . 浙江大学博士论文(Doctoral Dissertation of Zhejiang University) ,2016.
- [117] Weschler C J , Beko G , Koch H M , Salthammer T , Schripp T , Toftum J , Clausen G. Environ. Health Perspect. ,2015 ,123(10) : 928.
- [118] Wu C C , Bao L J , Guo Y , Li S M , Zeng E Y. Environ. Sci. Technol. ,2015 ,49(17) : 10607.
- [119] Wu C C , Bao L J , Tao S , Zeng E Y. Environ. Sci. Technol. , 2016 ,50(13) : 6599.
- [120] Sedlak D L. Environ. Sci. Technol. ,2017 ,51(7) : 3595.
- [121] Luo P , Bao L J , Wu F C , Li S M , Zeng E Y. Environ. Sci. Technol. ,2014 ,48(15) : 8815.
- [122] Zhang K , Zhang B Z , Li S M , Wong C S , Zeng E Y. Sci. Total Environ. ,2012 ,431: 245.
- [123] 丰荣鹏(Feng R P) . 安徽农业大学硕士论文(Master Dissertation of Anhui Agricultural University) ,2016.
- [124] 于艳新(Yu Y X) , 李奇(Li Q) , 王慧(Wang H) , 徐浩(Xu H) . 生态环境学报(Ecology and Environmental Science) , 2015 ,24(8) : 1406.
- [125] Mi X B , Su Y , Bao L J , Tao S , Zeng E Y. J. Agric. Food Chem. ,2017 ,65(16) : 3268.
- [126] 段小丽(Duan X L) , 聂静(Nie J) , 王宗爽(Wang Z S) , 王菲菲(Wang F F) , 黄楠(Huang N) , 车飞(Che F) , 张金良(Zhang J L) . 环境与健康杂志(Journal of Environment and Health) ,2009 ,26(4) : 370.
- [127] Hedley A J , Hui L L , Kypke K , Malisch R , van Leeuwen F X R , Moy G , Wong T W , Nelson E A S. Chemosphere ,2010 ,79(3) : 259.
- [128] Qu W Y , Suri R P S , Bi X H , Sheng G Y , Fu J M. Sci. Total Environ. ,2010 ,408(16) : 3133.
- [129] Bi X H , Thomas G O , Jones K C , Qu W Y , Sheng G Y , Martin F L , Fu J M. Environ. Sci. Technol. ,2007 ,41(16) : 5647.
- [130] Man Y B , Chan J K Y , Wang H S , Wu S C , Wong M H. Environ. Int. ,2014 ,65: 73.
- [131] Zheng J , Chen K H , Luo X J , Yan X , He C T , Yu Y J , Hu G C , Peng X W , Ren M Z , Yang Z Y , Mai B X. Environ. Sci. Technol. ,2014 ,48(1) : 791.
- [132] He C T , Yan X , Wang M H , Zheng X B , Chen K H , Guo M N , Zheng J , Chen S J. Environ. Res. ,2017 ,155: 279.
- [133] Song X F , Chen Z Y , Zang Z J , Zhang Y N , Zeng F , Peng Y P , Yang C. Environ. Int. ,2013 ,60: 97.
- [134] Chen Z J , Liu H Y , Cheng Z , Man Y B , Zhang K S , Wei W , Du J , Wong M H , Wang H S. Environ. Int. ,2014 ,73: 77.
- [135] Lu S Y , Li Y X , Zhang T , Cai D , Ruan J , Huang M Z , Wang L , Zhang J Q , Qiu R L. Environ. Sci. Technol. ,2017 ,51(4) : 2427.
- [136] Li H R , Zhou L , Ren M , Sheng G Y , Fu J M , Peng P A. Chemosphere ,2014 ,94: 128.
- [137] Qin Y Y , Leung C K M , Leung A O W , Zheng J S , Wong M H. Chemosphere ,2011 ,82(9) : 1329.
- [138] Shen L , Xia B C , Dai X K. Chemosphere ,2013 ,93(10) : 2254.
- [139] Wang W , Zheng J S , Chan C Y , Huang M J , Cheung K C , Wong M H. Atmos. Environ. ,2014 ,89: 786.
- [140] Chen M Y Y , Wong W W K , Chen B L S , Lam C H , Chung S W C , Ho Y Y , Xiao Y. Food Addi. Contam. Part A ,2015 ,32(3) : 342.
- [141] Wong W W K , Yip Y C , Choi K K , Ho Y Y , Xiao Y. Food Addi. Contam. Part A ,2013 ,30(12) : 2152.
- [142] Chen M Y Y , Wong W W K , Choi K K , Yip Y C , Ho Y Y , Xiao Y. Food Addi. Contam. Part A ,2013 ,30(10) : 1780.
- [143] Sun R X , Luo X J , Tan X X , Tang B , Li Z R , Mai B X. Chemosphere ,2015 ,139: 565.