

doi: 10.7541/2019.169

长江上游水体中主要污染物的环境分布和风险评估研究进展

郭 威 郭勇勇 杨丽华 周炳升

(中国科学院水生生物研究所淡水生态与生物技术国家重点实验室, 武汉 430072)

摘要: 文章对近年来在长江上游地区开展的关于水环境中典型重金属、多环芳烃(PAHs)以及酞酸酯类(PAEs)污染物的调查研究进行了总结, 分析了三类常见的环境污染物在生物及非生物介质中的分布特征和潜在风险。长江上游地区典型重金属在环境介质中的浓度存在极大的地区差异, 部分江段的经济鱼类中个别污染物的浓度存在超出国标规定的食品中污染物限值的现象, 提示这些江段的鱼类受到重金属污染并可能对人类健康造成风险; 长江上游地区水体中PAHs的浓度与长江中下游地区的水平相当, 水相中以低分子量PAHs为主, 而沉积物中则存在更多的中高分子量PAHs, 低分子量PAHs对水生生态系统具有相对较高的风险。长江上游地区水相和沉积物中PAEs均以DEHP和DBP为主, 但鱼体内则以BBP的含量最高, 其次为DBP; 概率风险评价也显示, DBP和DnBP等单体的生态风险可能高于DEHP。整体看来, 上游地区水环境中存在大量重金属和有机物污染, 部分污染物可能对水生生态系统造成风险。

关键词: 长江上游; 重金属; 多环芳烃; 酞酸酯; 生态风险评估

中图分类号: X522

文献标识码: A

文章编号: 1000-3207(2019)增-0069-08

长江上游水体中已检出多种重金属以及上百种有机污染物, 其中检出率和检出含量最高的有机污染物为多环芳烃类和邻苯二甲酸酯类^[1]。本文以近十年来(2008—2018年)涉及长江上游地区环境污染物的调查研究为基础, 总结了长江上游地区重金属和主要有机污染物(多环芳烃和邻苯二甲酸酯)在不同环境介质中的分布规律以及生态风险评估等方面的研究进展。参考文献主要来源于CNKI及Science Direct等中英文数据库, 涉及环境介质的类型包括水相、沉积物和生物(主要是鱼类), 不包括土壤、大气等介质。

1 典型重金属

重金属是一类常见的环境污染物, 在一些矿区周围, 环境中的重金属可达到很高的水平, 而在更多的地区, 工业废水和生活污水的排放则是造成重金属污染的主要原因^[2]。

长江上游尤其是三峡库区周围环境中的重金

属含量早已受到广泛关注。在三峡库区蓄水之后, 库区周围长江干流和支流水文特征发生变化, 如流速减缓、水面加宽、河流变深, 大坝上游天然河道变成水库, 导致水体滞留时间延长, 污染物在水库中累积, 污染风险增大。针对蓄水前后三峡库区水体中重金属污染的研究表明: 在三峡水库蓄水达到135 m后, 干流水体表层、中层、下层重金属含量无显著差异, 且蓄水后重金属的含量呈降低趋势; 然而在蓄水达到156 m后, 与蓄水前和蓄水135 m的历史数据相比较, 干流和支流(香溪河库湾)水体中溶解态铜、铅和镉的浓度都呈升高趋势, 表明水库蓄水已经影响到区域痕量重金属的生物地球化学循环^[3]。近期对重庆城区长江干流及附近支流水体中重金属的研究表明, 不同重金属浓度的时空分布特点差别较大^[2]: 在枯水期(4月), 重金属均值浓度由高到低的顺序依次为Zn、As、Cu、Pb、Cr和Cd; 在丰水期(8月), 由高到低的顺序则变为Zn、Cu、Pb、As、Cr和Cd。在枯水期, 乌江及嘉陵江

收稿日期: 2018-10-09; 修订日期: 2019-05-12

基金项目: 中国科学院特色研究所项目(支撑长江经济带可持续发展的生态环境保护战略对策研究); 中国长江三峡工程开发总公司科研项目(07011034和0799555)资助 [Supported by the Programme for Feature Institutes of Chinese Academy of Sciences (the Strategic Countermeasures of Ecological and Environmental Protection in Supporting Sustainable Development of the Yangtze Economic Belt); Research Projects from China Three Gorges Corporation (07011034, 0799555)]

作者简介: 郭威(1989—), 男, 湖北天门人; 博士研究生; 主要研究方向为环境毒理学。E-mail: fsguowei@ihb.ac.cn

通信作者: 杨丽华(1984—), 女, 河北沧州人; 博士; 主要研究方向为环境毒理学。E-mail: lhyang@ihb.ac.cn

等支流的Cr、Cu、As、Cd和Pb的浓度均低于长江干流,只有Zn的浓度(54.792—204.105 $\mu\text{g/L}$)显著高于干流。此外,在丰水期,Cu、As和Cd等地理化学性质较为接近的重金属浓度之间显著正相关,且在丰水期的显著性比枯水期的更强^[4]。重金属的含量和变化趋势与水文环境、人类活动以及本身的地球化学性质等因素密切相关。

在水环境中,沉积物是重金属等污染物的重要载体和“蓄积库”,因此沉积物中重金属的释放也是影响水体中重金属含量的一个重要因素。研究表明,在三峡库区表层沉积物中,Cu、Zn、Cr、As和Hg元素主要以矿物晶格形态存在,而Pb和Cd分别主要以铁锰氧化物结合态形式和可交换态形式存在,很可能在条件发生变化时被重新释放到水体中^[5]。因此,沉积物中重金属的污染特征也被用作表征重金属污染状况。潜在生态危害指数法评价结果表明,三峡上游河流沉积物中Hg具有最大的潜在生态危害系数,为中度生态危害水平;其次为Cd,这2种重金属的生态危害系数远高于其他金属;而综合各种重金属污染的潜在生态危害指数(Risk index, RI)显示,三峡上游区域内重金属污染为强度、中度和轻度生态危害水平的区域分别占5%、37%和58%^[4]。在三峡水库蓄水后其沉积物中重金属元素Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr、As和Hg的平均含量均高于长江沉积物背景值^[6]。蓄水初期,三峡库区沉积物汞的污染较为明显^[7,8];但支流(大宁河与磨刀溪)沉积物的汞污染相对较弱^[9]。香溪河下游沉积物中重金属的含量较中上游高出许多,地累积指数法评价结果表明,沉积物中重金属的污染程度为无污染到轻度污染,且轻度污染出现于下游至干流;香溪河库湾下游的采矿活动和化工废水的排放是导致下游沉积物中重金属含量增加的主要原因^[10]。

水环境中的重金属会不断在生物体内富集,随食物链传递,并且一旦进入体内很难在短期内消除^[11]。生物体内的含量也能在一定程度上指示环境中重金属的污染水平,为生态风险评价提供参考依据。研究表明,三峡库区不同重金属在鱼体中含量差异较大,而鱼体中的重金属含量与水环境各种介质中的含量水平密切相关^[12]。对蓄水初期三峡库区鲤(*Cyprinus carpio*)肌肉组织中重金属分析表明,7种重金属含量均符合国家相关卫生标准,其中Cr和As含量与国内其他典型水域相比略高,而Pb、Cd和Cu的含量则相对较低;但与蓄水前相比,Pb和Cd含量有所下降,这可能是由于水位升高,悬浮颗粒物沉降导致更多重金属被吸附在沉积物中从而不易被鲤摄入体内;目标危险系数(Target hazard

quotients, THQ)评价结果表明,居民通过食用鲤摄入Cr、Cu、Zn、Pb、Cd和As的目标危险系数均小于0.1,表现为较低健康风险^[13]。

在自然保护区的干流江段,铜鱼(*Coreius heterodon*)和瓦氏黄颡鱼(*Pelteobagrus vachelli*)是重要的代表性物种。2010年,对长江干流四川宜宾、泸州以及重庆巴南江段的鱼类不同组织中重金属(Cu、Zn、Hg和As)含量分析表明,在检测的4种重金属中,Zn和Cu的浓度要比Hg和As高出一个数量级,Cu、Zn、Hg和As在2种鱼体内平均浓度依次为(1.76 $\pm$ 1.22)、(2.64 $\pm$ 1.54)、(0.29 $\pm$ 0.12)以及(0.31 $\pm$ 0.12) mg/kg(湿重)^[14]。另外宜宾江段鱼体内各重金属的浓度明显高于其他江段。其中,宜宾江段铜鱼肌肉和鳃组织中Cu的浓度、瓦氏黄颡鱼肌肉和肝脏中As的浓度以及2种鱼类肌肉组织中Zn的浓度均显著高于泸州和巴南江段($P<0.05$)。该研究还发现,宜宾和泸州江段铜鱼鳃组织中Hg含量超出卫生计生委规定的鱼类食品种的限量标准(GB 2762—2012食品中污染物限量标准),提示此江段中鱼类有Hg污染的风险^[14]。

赤水河是长江的一级支流,也是长江上游珍稀特有鱼类自然保护区的重要组成部分。2015—2016年,对赤水河流域中10种典型鱼类体内金属(Cu、Zn、Pb、Cd、Fe、Cr、Mn、As和Hg)的检测显示,不同金属元素在鱼体中的浓度存在极大的种间差异^[15]。在不同的鱼类中,南方大口鲶(*Silurus meriaionalis*)体内的Cd [(0.071 $\pm$ 0.036) mg/kg(湿重)], Cr [(0.360 $\pm$ 0.104) mg/kg(湿重)]和Hg[(0.088 $\pm$ 0.051) mg/kg(湿重)]的浓度最高,而鳊(*Siniperca chuatsi*)体内Pb的浓度 [(0.592 $\pm$ 0.268) mg/kg(湿重)]最高。利用金属污染指数(Metal pollution index, MPI)计算重金属的富集程度,结果显示肉食性和底栖鱼体内重金属的浓度普遍高于草食性鱼类^[15]。与长江其他区域相比,宜宾、泸州以及巴南等上游干流江段瓦氏黄颡鱼肌肉中Cu、As及Hg元素的浓度均显著高于下游江段^[14],而万州江段Pb、Cd、Cr、As及Hg的浓度则低于下游江段^[16]。在长吻鮠(*Leiocassis longirostris*)肌肉组织中Zn、Pb、Cr、As及Hg的浓度与万州江段一致,且均高于长江中下游地区^[17]。在此次调查的10种鱼类中,除了鳊肌肉中的Pb超出国标(GB 2762—2012)规定的安全食用浓度外,其他鱼类肌肉中Pb、Cd、Cr、As和Hg的浓度均低于国标标准^[15]。

上述研究表明,重金属是长江上游水体中一类重要的污染物,它们在不同环境介质和生物介质之间的行为,以及对水生生物和人类健康的潜在风险需要长期密切地关注。

2 多环芳烃

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类由非杂环或取代基芳香环组成的芳香族碳氢化合物, PAHs的种类很多, 而多种已知的PAHs都具有潜在的致癌效应。PAHs主要来源于人类活动, 如有机物的不完全燃烧, 尤其是化石燃料(煤炭、石油等)的燃烧会生成多种PAHs, 大量的工业排放使得PAHs在水环境中广泛存在。

2010年以前的监测数据表明, 多环芳烃类是三峡库区水体中最主要的有机污染物之一^[2]。2015年3月对重庆市三个工业园区(长寿工业区、涪陵工业区、万州工业区)不同类型水样中PAHs的浓度监测结果显示, 11种类型的PAHs在各水样中均有检出, 其中芘(Pyrene, Pyr)和屈(Chrysene, Chr)是检出率最高的2种单体, 其检出率均高于80%; 在所检测的4种类型水样中, 市政排水、长江干流、主要支流到污水处理厂处理水PAHs均值浓度依次降低, 分别为25.9、15.5、14.0和9.3 ng/L^[18], 与同时期开展的长江中下游流域水体中PAHs检出的PAHs浓度处在同一水平(17.33—77.12 ng/L)^[19]。2015年12月对三峡库区表层水体PAHs浓度及分布特征调查结果显示, 当三峡水库达到175 m的最大蓄水量后, 在库区上游的重庆市区江段内中, 表层水体PAHs的总浓度为83—1631 ng/L; 库区中部的涪陵至云阳江段, 表层水体PAHs的总浓度为354—1159 ng/L, 而在库区下部的奉节至宜昌江段, 表层水体PAHs的总浓度为23—747 ng/L; 从重庆市区以下至宜昌的库区, 表层水体中PAHs的浓度呈现明显的下降趋势, 沿线部分取样点的高PAHs含量则可能与大坝蓄水、周边地区工业以及长江航道航运业务增长等存在极大的关系^[20]。此外, 该研究还表明, 在PAHs浓度较高的重庆市区江段, 2环和3环的低分子量PAHs成为主要单体, 占比达到约81%; 而在占比相对较低的高分子量PAHs中, 苯并[g,h,i]芘(Benzo[g,h,i]perylene, BghiP)与 NH_4^+ ($r=0.96$)以及苯并[a]蒽(Benz[a]anthracene, BaA)与 PO_4^{3-} ($r=0.96$)之间均存在显著的正相关关系, 芴(Fluorene, Flu)、苯并[k]荧蒽(Benzo[k]fluoranthene, BkF)以及二苯并[a,h]蒽(Dibenz[a,h]anthracene, DBahA)的浓度则与水质指标之间存在一定的负相关关系, 表明高分子量PAHs的环境行为可能更容易受到水质条件变化的影响^[20]。

对沉积物中PAHs的研究也发现了类似规律。长江与嘉陵江交汇处的干流区段和嘉陵江下游区段表层沉积物(<20 cm)中多环芳烃的含量范围在丰

水期(7月)和枯水期(3月)分别为0.85—4.63 $\mu\text{g/g}$ 和0.64—3.98 $\mu\text{g/g}$, 差异并不显著; 但其中单体的组成存在显著差异($P<0.05$): 枯水期采样点主要为四环和三环PAHs, 丰水期到来后, 地表径流增大, 伴随这气温上升, 低环PAHs更易从沉积物种释出, 而使丰水期沉积物中高环PAHs的比例显著提高, 但主体仍以四环和五环为主^[21]。另一项研究也显示, 长江上游流域主要河流表层沉积物中, PAHs总含量介于47.31—252.47 ng/g(干重), 平均含量为(109.4±57.62) ng/g(干重)。其中, 支流采样点含量差异较大, 最低和最高含量均为支流采样点; 从组成上来看, 支流采样点主要以四环和三环PAHs为主, 而干流则主要以四环和五环PAHs为主^[22]。

环境中的多环芳烃会被生活其中的生物体吸收, 环境介质中PAHs含量和组成的差异也可能导致PAHs在水生生物体内累积和分布的差异。2010年, 对重庆市长江朱杨镇江段和四川省沱江下游富顺江段中的9种常见鱼类体内多环芳烃的种类和含量进行了检测和对比。结果表明, 在2个江段的各种鱼体样本中均检测到了多种多环芳烃的存在, 其中朱杨江段所采集到的9种鱼中瓦氏黄颡鱼体内多环芳烃总量(ΣPAHs)最高[(2803.78±215.37) ng/g], 在沱江富顺江段采集到的6种鱼中鲫体内 ΣPAHs 最高[(8498.57±1128.22) ng/g], 表明此二处江段常见鱼类均受到了多环芳烃不同程度的污染^[23]。从PAHs组成来看, 富顺江段鱼类体内高分子量多环芳烃比例较高, 而朱杨江段鱼类体内富集的低分子量多环芳烃和中分子量多环芳烃的比例较高。这可能是由于2处江段多环芳烃污染源的差异, 富顺江段的主要源头工业废水中多为高分子量多环芳烃, 如荧蒽(Fluoranthene)、苯并[b]荧蒽(Benzo[b]fluoranthene)、Pyr、BaA、Chr、BkF等; 朱杨江段的主要源头航运燃油泄漏和生活污水中低分子多环芳烃的比例更高, 如萘(Naphthalene, Nap)、芘(Acenaphthene, Ace)、芴烯(Acenaphthylene)、芴(Fluorene)、菲(Phe)、蒽(Anthracene)等^[23]。不同介质中PAHs的浓度分布总结如表1所示。

多环芳烃具有持久性、生物蓄积性和高毒性等特征, 长期存在于环境中极有可能对生态系统造成危害。对重庆城区水体中5种PAHs进行概率风险评价结果表明, 除萘(Nap)外的其他4种PAHs的安全阈值均小于1, 菲(Phe)、荧蒽(Fluoranthene)、芘(Pyrene)和苯并[a]芘(Benzo[a]pyrene, BaP)超过毒性值的风险概率分别为0.367、0.394、0.958和0.908(以保护95%水生生物为可接受的效应水平), 表明这几种PAHs对水生生物存在潜在风险^[23]。此外,

沉积物质量基准法评价结果表明, 该区域沉积物中单一PAHs和总PAHs的含量均未超过效应区间中值(Effects range median, ERM), 因此不会造成严重的生态风险, 但仍可能偶尔发生负面的生物毒性效应, 风险主要来源于 3 环PAHs, 以蒽(Ace)、芴(Fluorene)和菲(Phe)为主^[24]。近期针对长江干流及主要流水体中PAHs的生态风险研究也表明, 低环PAHs具有相对较高的生态风险, 而以 Σ PAHs计算的生态风险熵值的最高值出现在上游的乌江站^[25]。但是总体来说, 长江上游水体中PAHs的生态风险低于下游。

3 酞酸酯

邻苯二甲酸酯(Phthalic acid esters, PAEs)又名酞酸酯, 是一类种类繁多而且使用广泛的化学品增塑剂, 占全球增塑剂总量的70%以上。工业用PAEs约有15种, 最常见的包括邻苯二甲酸二辛酯(Diethylhexyl phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二乙酯(Diethyl phthalate, DEP)、苯二甲酸甲苯基丁酯(Butyl benzyl phthalate, BBP)等。PAEs属于添加型增塑剂, 并不会与聚合物形成紧密的共价键, 这导致PAEs极易被释放出来从而进入周围的环境。随着PAEs大量使用, 以DEHP、DBP等为代表的PAEs已普遍存在于全球各地的环境介质和生物体内^[26, 27]。

而众多的离体和活体实验也显示, DEHP和DBP等属于环境内分泌干扰物, 具有一定的雌激素效应, 可以导致鱼类和哺乳类生物的生殖内分泌紊乱, 对人体健康也会造成一定的威胁^[28]。

在早期的研究中, PAEs也被证实是三峡库区水体中主要有机污染物之一。在丰水期和枯水期三峡库区水体中分别检出有机污染物144种和178种, 其中包含我国水环境有限控制的7种污染物, 而检出率较高的包含PAHs和PAEs两大类^[29]。在从重庆市区到巫峡段的各取样点中, DEHP都是平均浓度最高的PAEs, 其次为DBP和DEP, 尤其是在嘉陵江与长江交汇的重庆市区寸滩断面, DEHP的平均浓度达3.6 $\mu\text{g/L}$ ^[29]。在丰水期, 长江及嘉陵江重庆主城区江段中PAEs浓度分别为0.87—49.38 $\mu\text{g/L}$ 和4.07—55.66 $\mu\text{g/L}$, 在所有采样点中DBP和DEHP为主要的PAEs^[30]。进一步研究发现, 沉积物中PAEs的浓度与沉积物中黏土的比例显著负相关($r = -0.860$, $P < 0.05$), 黏土是沉积物中粒径最小的土质颗粒, 更易使附着其上的PAEs随水流扰动而发生迁移, 降低局部的PAEs的浓度。但水体中PAEs的分布受有机质含量的影响较小^[31]。最近的监测数据表明(表 2), 三峡库区水体和沉积物中 Σ PAEs浓度为122.4—2884.7 ng/L和436—3473.4 ng/g, 均低于文献报道的长江中下游江段中的浓度。进一步通过主成分分析法分析发现, 水体和底泥中

表 1 PAHs在水环境介质中的分布

Tab. 1 Distributions of PAHs in aquatic mediums

介质Medium	含量Content	采样区域Location	组成Component	参考文献Reference
水相Water (ng/L)	未检出—32.3	污水处理厂出水	Pyr> Flu> Phe> Chr> BbF> BaP> Ace> BaA> Ant	[18]
	13.1—42.9	市政排水	Phe> Flu> Pyr> Fl> Chr> Ace> BaA> BbF> BaP> Ant	
	2.02—40.3	长江支流(重庆段)	Flu> Pyr> Phe> DBA> BbF> Chr> BaA> Ant> BaP	
	1.92—31.8	长江干流(重庆段)	Fl> Phe> Pyr> Flu> Chr> Ace> BbF> BaA> Ant	[20]
	83—1631	三峡库区上游	Phe, Ant> Ace, Acp> BbF, Pyr, DB(a,h)A, Fl, Flu, BaA, BkF, BghiP	
	354—1159	三峡库区中游	Phe, > Ace, Acp, Ant > Fl> DB(a,h)A> BbF, Pyr, Flu, BaA, BkF, BghiP	
	23—747	三峡库区下游	Phe, Acp> Ace, Ant, Fl> DB(a,h)A> BbF, Pyr, Flu, BaA, BkF, BghiP	[22]
沉积物Sediment (ng/g, dry weight)	56.8—249	长江干流(嘉陵江-乌江)	Phe > Fl, Chr, BeP > BbF> Pyr, BeP, BaP, BaA, BghiP, Pery, Mphe	
	49.6—97.9	长江干流(江津-万州)	Pery, Phe, Mphe> Fl, BeP > Pyr, Chr, BaP, BaA, BghiP	[23]
生物介质Biomedial (ng/g, wet weight)	515—2803	长江朱杨江段	Nap> Phe, Ant, Ace, BaA, Flu, BbF, BkF > BghiP, DB(a,h)A, BaP	
	1295—8498	沱江富顺江段	BghiP, DB(a,h)A> BaP> Phe, Ant, Flu, Nap, BbF, BkF,	

注: Ace. 蒽; Acp. 蒽烯; Ant. 蒽; BaA. 苯并[a]蒽; BaP. 苯并[a]芘; BbF. 苯并[b]荧蒽; BeP. 苯并[e]芘; BghiP. 苯并[ghi]花; BkF. 苯并[k]荧蒽; Chr. 屈; D[a,h]A. 二苯并[a,h]蒽; Fl. 荧蒽; Flu. 芴; Mphe. 1-甲基菲; Pery. 花; Phe. 菲; Pyr. 芘

Note: Ace. acenaphthen; Acp. acenaphthylene; Ant. anthracene; BaA. benzo[a]anthracene; BaP. benzo[a]pyrene; BbF. benzo[b]fluoranthene; BeP. benzo[e]pyrene; BghiP. benzo[g,h,i]perylene; BkF. benzo[k]fluoranthene; Chr. chrysene; DB[a,h]A. dibenz[a,h]anthracene; Fl. fluoranthene; Flu. fluorene; Mphe. 1-methylphenanthrene; Pery. perylene; Phe. phenanthrene; Pyr. pyrene

表 2 PAEs在水环境介质中的分布
Tab. 2 Distributions of PAEs in aquatic mediums

介质Medium	含量Content	采样区域Location	组成Component	参考文献Reference
水相Water (ng/L)	1837—4839	三峡库区(枯水期)	DBP, DEHP>DEP, DMP	[29]
	1476—10266	三峡库区(丰水期)	DBP, DEHP>DEP, DMP	
	8.66—35.13	嘉陵江段	DBP>DEHP>DEP>DMP>DNOP	[30]
	122.4—2884.7	三峡库区	DBP, DEHP>DEP, DMP, DNOP	[32]
沉积物Sediment (ng/g, dry weight)	436—3473.4	三峡库区	DEHP>DBP>DEP>DMP, DNOP	[32]
生物介质Biomedial (ng/g, wet weight)	540.96—1818.32	长江朱杨江段	BBP>DBP, DEP>DEHP>DMP	[33]
	544.64—790.60	沱江富顺江段	BBP>DBP, DEP>DEHP	

注: BBP. 邻苯二甲酸丁基苄基酯; DBP. 邻苯二甲酸二丁酯; DEP. 邻苯二甲酸二乙酯; DEHP. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯; DMP. 邻苯二甲酸二甲酯; DnOP. 邻苯二甲酸二辛酯
Note: BBP. butyl benzyl phthalate; DBP. dibutyl phthalate; DEP. diethyl phthalate; DEHP. diethylhexyl phthalate; DMP. dimethylphthalate; DnOP. dioctyl phthalate

PAEs均以DEHP和DBP为主, 主要来源为塑料和重化工工业以及生活垃圾的排放^[32]。不同介质中PAHs的浓度分布总结如表2所示。

水环境介质的普遍污染已经造成PAEs在生物体内的蓄积。邓冬富等^[33]对长江朱杨段和沱江富顺段鱼类体内的邻苯二甲酸酯的含量进行了分析, 长江干流朱杨江段所采集到的8种鱼中圆筒吻鲃(*Rhinogobio cylindricus* Gunther)体内邻苯二甲酸酯的总量(Σ PAEs)最高, 为 $(1818.32 \pm 190.88) \mu\text{g/kg}$, 在沱江富顺江段采集到的5种鱼中鲤体内 Σ PAEs最高, 含量为 $(790.60 \pm 76.04) \mu\text{g/kg}$, 表明这2个江段的主要鱼类已经受到PAEs的污染。从PAEs组成来看, 在鱼体内检测到的5种PAEs, BBP的含量最高, 其次为DBP, 表明这些单体的生物蓄积性可能比DEHP更高。部分鱼类样本中DBP的最高含量超过了欧盟指令2007/19/EC规定的DBP在食品中的迁移限量 $300 \mu\text{g/kg}$ 。但根据成年人每日摄入量估算, DBP、BBP和DEHP的摄入低于欧洲共同体食品科学委员会(Scientific committee for food, SCF)规定的每日耐受摄入量(Tolerable daily intake, TDI)标准, 因此认为这些鱼类作为食品是安全的^[32]。

罗固源等以长江重庆段水体中4种PAEs的监测结果及水生生物的生态毒性数据为基础资料, 采用安全阈值法和概率曲线分布法评价了邻苯二甲酸酯对水生生态系统的潜在风险, 结果表明, 邻苯二甲酸二甲酯(Dimethylphthalate, DMP)、DEP、DBP和DEHP的安全阈值分别为4310.79、21.71、1.47和1.99, 对水生生态系统没有明显的潜在风险。概率曲线分布法评价结果显示的风险大小与安全阈值法结果一致, 即 $\text{DBP} > \text{DEHP} > \text{DEP} > \text{DMP}$ ^[34]。类似地, 杜娟采用安全阈值法和概率曲线分布法分析了重庆城区水体和沉积物中4种PAEs的相对生

态风险, 结果表明: 在水体中PAEs的风险大小从高到低为邻苯二甲酸正二丁酯(Di-n-butyl phthalate, DnBP)>DEHP>DMP>DEP; DEHP和DnBP在沉积相中的含量超过了效应区间低值(Effects range low, ERL), 可能存在着对水生生物体的潜在危害^[24]。

4 总结

近年来对长江上游地区关于重金属和PAHs、PAEs等有机污染物的研究表明, 这几类物质引起的污染问题仍将持续存在, 并可能对生态系统造成危害。上游地区不同干流江段或支流水体或鱼类中污染物的种类和浓度存在极大的时空差异, 这与当地的地质特征以及人类活动强度存在密切关系, 且部分江段的常见经济鱼类中个别污染物的浓度存在超出国标规定的食品中污染物极限值的现象, 提示这些地区的鱼类可能对人类造成健康风险。与长江中下游地区尤其是长江三角洲地区开展的相关环境调查相比, 长江上游地区的环境调查数量和范围均有待提高和扩大, 以更加明晰本区中常见污染物的环境浓度和分布特征。

参考文献:

[1] Guo Z S, Luo C H, Zhang W D, et al. The analysis of the persistent organic pollution in the Three Gorges Region in Chongqing [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2006, 22(4): 45—48 [郭志顺, 罗财红, 张卫东, 等. 三峡库区重庆段江水中持久性有机污染物污染状况分析. *中国环境监测*, 2006, 22(4): 45—48]
[2] Zhao X, Li T Y, Zhang T T, et al. Distribution and health risk assessment of dissolved heavy metals in the Three Gorges Reservoir, China (section in the main urban area of Chongqing) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(3): 2697—2710

- [3] Wang J K, Zhou H D, Lu J, *et al.* Reviews of heavy metals pollution in water environment of Three Gorges Reservoir [J]. *Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research*, 2014, **12**(1): 49—53 [王健康, 周怀东, 陆瑾, 等. 三峡库区水环境中重金属污染研究进展. 中国水利水电科学研究院学报, 2014, **12**(1): 49—53]
- [4] Li Y F, Cao Z, Liu F J, *et al.* Pollution characteristics and risks of heavy metals of sediments from rivers in upper Three Gorges [J]. *Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition)*, 2012, **28**(5): 527—531 [李永峰, 曹政, 刘方婧, 等. 三峡上游河流沉积物中重金属污染生态风险评价. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2012, **28**(5): 527—531]
- [5] Zhou H D, Yuan H, Wang C Y, *et al.* The chemical speciation of heavy metals in sediments from Yangtze basin [J]. *Environmental Chemistry*, 2008, **27**(4): 515—519 [周怀东, 袁浩, 王雨春, 等. 长江水系沉积物中重金属的赋存形态. 环境化学, 2008, **27**(4): 515—519]
- [6] Wang J K, Gao B, Zhou H D, *et al.* Heavy metals pollution and its potential ecological risk of the sediments in Three Gorges Reservoir during its impounding period [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(5): 1693—1699 [王健康, 高博, 周怀东, 等. 三峡库区蓄水运用其表层沉积物重金属污染及其潜在生态风险评价. 环境科学, 2012, **33**(5): 1693—1699]
- [7] Wang L, Wang Y P, Xu C X, *et al.* Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in the surface sediments of the Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(8): 2599—2606 [王岚, 王亚平, 许春雪, 等. 长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价. 环境科学, 2012, **33**(8): 2599—2606]
- [8] Wang Y C, Lei B, Yang S M, *et al.* Concentrations and pollution assessment of soil heavy metals at different water-level altitudes in the draw-down areas of the Three Gorges Reservoir [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(2): 612—617 [王业春, 雷波, 杨三明, 等. 三峡库区消落带不同水位高程土壤重金属含量及污染评价. 环境科学, 2012, **33**(2): 612—617]
- [9] An L H, Zhang Y Q, Zheng B H, *et al.* Characteristics of heavy metal pollution in Daninghe river and Modaoli river of Three Gorges Reservoir areas [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(8): 2592—2598 [安立会, 张燕强, 郑丙辉, 等. 三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征. 环境科学, 2012, **33**(8): 2592—2598]
- [10] Xiao S B, Liu D F, Wang C Y, *et al.* Characteristics of heavy metal pollution in sediments at the Xiangxi Bay of Three Gorges Reservoir [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2011, **20**(8): 983—989 [肖尚斌, 刘德福, 王雨春, 等. 三峡库区香溪河库湾沉积物重金属污染特征. 长江流域资源与环境, 2011, **20**(8): 983—989]
- [11] Chen Y, Li S, Zhang Y, *et al.* Assessing soil heavy metal pollution in the water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **191**(1-3): 366—372
- [12] Yi Y, Yang Z, Zhang S. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(10): 2575—2585
- [13] Yu Y, Wang C Y, Zhou H D, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in carp (*Cyprinus carpio*) from the Three Gorges Reservoir after 175 m impoundment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(7): 2012—2019 [余杨, 王雨春, 周怀东, 等. 三峡水库蓄水初期鲤鱼重金属富集特征及健康风险评价. 环境科学学报, 2013, **33**(7): 2012—2019]
- [14] Cai S, Ni Z, Li Y, *et al.* Metals in the tissues of two fish species from the rare and endemic fish nature reserve in the upper reaches of the Yangtze River, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2012, **88**(6): 922—927
- [15] Cai S W, Ni Z H, Liu B, *et al.* Metal concentrations and health risk assessment in the muscle of ten commercial fish species from the Chishui River, China [J]. *International Journal of Environmental Research*, 2017, **11**(2): 125—132
- [16] Li J, Xie X. Heavy metal concentrations in fish species from Three Gorges Reservoir, China, after impoundment [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, **96**(5): 616—621
- [17] Yi YJ, Wang Z, Zhang K, *et al.* Sediment pollution and its effect on fish through food chain in the Yangtze River [J]. *International Journal of Sediment Research*, 2008, **23**(4): 338—347
- [18] Zheng B, Ma Y, Qin Y, *et al.* Distribution, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water in industrial affected areas of the Three Gorges Reservoir, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(23): 23485—23495
- [19] Wang C, Zou X, Zhao Y, *et al.* Distribution, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water and suspended sediments from the middle and lower reaches of the Yangtze River, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(17): 17158—17170
- [20] Tang Y, Junaid M, Niu A, *et al.* Diverse toxicological risks of PAHs in surface water with an impounding level of 175 m in the Three Gorges Reservoir Area, China [J].

- Science of the Total Environment*, 2017, **580**: 1085—1096
- [21] Du X, Luo G Y, Xu X Y. Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments from Chongqing section of the Yangtze River [J]. *Journal of Chongqing University*, 2013, **36**(5): 80—85 [杜嫻, 罗固源, 许晓毅. 长江重庆段沉积物中多环芳烃的分布及其来源. *重庆大学学报*, 2013, **36**(5): 80—85]
- [22] Huang L, Zhang J, Wu Y. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Yangtze River [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, **11**(2): 568—572 [黄亮, 张经, 吴莹. 长江流域表层沉积物中多环芳烃分布特征及来源解析. *生态毒理学报*, 2016, **11**(2): 568—572]
- [23] Wang M, Yan Y L, Li J, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish from the Zhuyang section of the Yangtze River and the Fushun section of the Tuo River, China [J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2013, **37**(2): 358—366 [王汨, 闫玉莲, 李建, 等. 长江朱杨江段和沱江富顺江段鱼类体内16种多环芳烃的含量. *水生生物学报*, 2013, **37**(2): 358—366]
- [24] Du X. Levels and characteristics of phthalate esters and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River and Jialing River from Chongqing's urban areas [D]. Thesis for Doctor of Science, Chongqing University, Chongqing. 2012 [杜嫻. 重庆主城两江水体与沉积物中邻苯二甲酸酯和多环芳烃污染水平及特征. 博士学位论文, 重庆大学, 重庆. 2012]
- [25] Wang C L, Zou X Q, Zhao Y F, *et al.* Source apportionment and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from Yangtze river, China: Based on PMF model [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(10): 3789—3797 [王成龙, 邹欣庆, 赵一飞, 等. 基于PMF模型的长江流域水体中多环芳烃来源解析及生态风险评价. *环境科学*, 2016, **37**(10): 3789—3797]
- [26] Magdoui S, Daghrir R, Brar S K, *et al.* Di 2-ethylhexylphthalate in the aquatic and terrestrial environment: a critical review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, **127**(2): 36—49
- [27] Net S, Delmont A, Sempéré R, *et al.* Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment and soil): a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **515-516**: 162—180
- [28] Net S, Sempéré R, Delmont A, *et al.* Occurrence, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(7): 4019—4035
- [29] Xu C, Shu W Q, Luo C H, *et al.* Water environmental health risk assessment of PAHs and PAEs in the Three Gorges Reservoir [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, **20**(5): 57—60 [许川, 舒为群, 罗财红, 等. 三峡库区水环境多环芳烃和邻苯二甲酸酯类有机污染物健康风险评价. *环境科学研究*, 2007, **20**(5): 57—60]
- [30] Luo G Y, Liang Y, Xu X Y, *et al.* Pollution and assessment of Phthalic Acid esters of the Yangtze River and Jialing River in Chongqing [J]. *Environment and Ecology in the Three Gorges Reservoir*, 2009, **2**(3): 43—48 [罗固源, 梁艳, 许晓毅, 等. 长江嘉陵江重庆段邻苯二甲酸酯污染及评价. *三峡环境与生态*, 2009, **2**(3): 43—48]
- [31] Du X, Luo G Y, Xu X Y. Distribution and partition of phthalate esters in water phase, pore water and sediments from Chongqing section of the Yangtze River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(2): 557—562 [杜嫻, 罗固源, 许晓毅. 长江重庆段两江水相、间隙水和沉积物中邻苯二甲酸酯的分布与分配. *环境科学学报*, 2013, **33**(2): 557—562]
- [32] Lin L, Dong L, Li Q Y, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in water and surface sediment from the Three Gorges Reservoir [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2018, **30**(3): 660—667 [林莉, 董磊, 李青云, 等. 三峡库区水体和底泥中多环芳烃和邻苯二甲酸酯类分布和来源. *湖泊科学*, 2018, **30**(3): 660—667]
- [33] Deng D F, Yan Y L, Xie X J. The contents of six components in phthalic acid esters in the fishes from the Zhuyang section of the Yangtze River and the Fushun section of the Tuo River [J]. *Freshwater Fisheries*, 2012, **42**(2): 55—60 [邓冬富, 闫玉莲, 谢小军. 长江朱杨段和沱江富顺段鱼类体内6种邻苯二甲酸酯的含量. *淡水渔业*, 2012, **42**(2): 55—60]
- [34] Luo G Y, Du X, Xu X Y, *et al.* Probabilistic risk analysis for phthalate acid esters of water body in Chongqing section of the Yangtze River [J]. *Resources and Environment in the Yangtze River Basin*, 2011, **20**(1): 79—83 [罗固源, 杜嫻, 许晓毅, 等. 邻苯二甲酸酯在长江重庆段水体的概率风险分析. *长江流域资源与环境*, 2011, **20**(1): 79—83]

ASSESSING THE CONTAMINATED LEVELS AND RISK OF TYPICAL CONTAMINANTS IN THE UPPER REACHES OF THE YANGTZE RIVER

GUO Wei, GUO Yong-Yong, YANG Li-Hua and ZHOU Bing-Sheng

*(Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology,
Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China)*

Abstract: We generally reviewed the distributions and potential risks of heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and phthalic acid esters (PAEs) in the upper reaches of the Yangtze River based on recent studies. The distribution of heavy metals varied significantly with locations and types of mediums, and contents of some metals exceeded the limits in food. The contents of PAHs in the upper reaches of the Yangtze River were in line with those in the lower reaches. Low molecular weight PAHs were predominant in surface water, while high molecular weight PAHs were predominant in sediments, indicating low molecular PAHs may pose greater risks to aquatic ecosystems. DEHP and DBP were the predominant monomers of PAEs in surface water and sediments, and BBP and DBP ranked first and second respectively in fish bodies. The results of risk assessment also indicated that monomers such as DBP and DnBP had greater risk than DEHP. Over all, heavy metals and organic pollutants were widely distributed in the aquatic environment in the upper reaches of the Yangtze River, which may pose potential risks to the ecosystem.

Key words: Upper reaches of the Yangtze River; Heavy metals; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Phthalic acid esters; Risk assessment