

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20150211002

陈春丽, 向洪锐, 戴星照, 等. 中国天然水体中五氯酚的浓度水平、管理及来源分析[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(6): 71-79

Chen C L, Xiang H R, Dai X Z, et al. Occurrence, management and source attribution of pentachlorophenol in water environment of China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(6): 71-79 (in Chinese)

中国天然水体中五氯酚的浓度水平、管理及来源分析

陈春丽^{1,2}, 向洪锐¹, 戴星照^{2,#}, 刘春英^{1,3}, 曾艳¹, 弓晓峰^{1,*}

1. 南昌大学鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌大学资源环境与化工学院, 南昌 330047
2. 江西省山江湖开发治理委员会办公室, 南昌 330046
3. 江西财经大学旅游与城市管理学院, 南昌 330032

收稿日期: 2015-02-11 录用日期: 2015-04-02

摘要: 五氯酚(PCP)属内分泌污染物,也是可对生物产生复合毒性的有机污染物。五氯酚及其钠盐曾被用作杀螺剂在我国血吸虫病流行疫区大范围长时间使用。为了解 PCP 在中国水环境中的污染现状,在阐述中国 PCP 的生产使用状况基础上,重点论述中国水环境介质中 PCP 的污染分布及影响因素。中国多地河流水环境中均存在 PCP,其中沿长江流域的长江、洞庭湖、鄱阳湖 PCP 残留量较高,虽均在限值范围内,但 PCP 污染范围有从主要江河、湖泊等向沿海海域蔓延的趋势。PCP 使用历史、用药区域类型、区域 PCP 消耗量等均会影响 PCP 的残留量,血吸虫病疫区 PCP 残留量明显高于对照区,在 PCP 及其钠盐显著减少使用后(2003 年以后),施药历史仍然影响着水体介质中 PCP 的残留情况,PCP 虽已停用,但其对环境所造成的不良影响还在持续。与国外研究相比,我国水环境介质中的 PCP 污染偏高且有上升趋势,这可能与部分区域近年来重现血吸虫病后施药控制有关。未来一段时期内有关 PCP 及其环境副产物在环境介质中的迁移转化规律、人群暴露评估、污染介质修复技术以及其替代品的研制都将是研究重点领域。

关键词: 五氯酚;内分泌污染物;水环境;污染现状;残留;血吸虫病

文章编号: 1673-5897(2015)6-071-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Occurrence, Management and Source Attribution of Pentachlorophenol in Water Environment of China

Chen Chunli^{1,2}, Xiang Hongrui¹, Dai Xingzhao^{2,#}, Liu Chunying^{1,3}, Zeng Yan¹, Gong Xiaofeng^{1,*}

1. Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization of MOE, Environmental & Chemical School, Nanchang University, Nanchang 330047, China
2. Office of the Mountain-River-Lake Development Committee of Jiangxi Province, Nanchang 330046, China
3. School of the Tourism and Urban Management, Jiangxi University of Finance and Economics, Nanchang 330032, China

Received 11 February 2015 accepted 2 April 2015

Abstract: Pentachlorophenol (PCP) is a typical endocrine disrupting pollutant and persistent organic pollutant with complex environmental fate and various toxic effects. PCP and its sodium salt had been widely employed as mol-

基金项目: 国家自然科学基金项目(41261097);国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ17006713);江西省教育厅基金项目(GJJ14206);鄱阳湖环境与资源教育部重点实验室(南昌大学)开放基金(SKLURE2008-1-4)

作者简介: 陈春丽(1982-),女,助理研究员,研究方向为环境污染与风险评估, E-mail: hncclchen@163.com;

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: xfgong@ncu.edu.cn

共同通讯作者(Corresponding author), E-mail: Xingzhao@vip.sina.com

luscicide in many schistosomiasis endemic areas of China for a long time period. In the present study, in order to understand the status of PCP contamination in water environment of China, PCP distribution and the corresponding influencing factors were determined and discussed based on its production and usage. PCP has been detected in many main rivers and lakes in China, and extremely higher concentrations of PCP have been detected in Yangtze River Basin, including Dongting Lake and Poyang Lake. Although the concentrations of PCP in water environment of China were lower than the water quality criteria, our results showed that PCP contaminations have been extended from major rivers and lakes to the coast areas. The history of usage, the type of the area and the consumption of PCP were the main factors contributing the residues of PCP in ambient water environment. Concentrations of PCP in schistosomiasis endemic areas were significantly greater than that in the control areas. Even after 2003 when production of PCP was significantly decreased, the history of PCP usage was still the main factor for PCP residues. The adverse effects of PCP to the environment could last for a while, albeit the production of PCP was banned. Compared with other countries, concentrations of PCP in China were relatively higher, and a slightly increasing trend of PCP contamination was observed in water environment, which might be due to the reuse of PCP resulted from the reemergence of schistosomiasis. The migration and transformation of PCP and its environment-related byproducts in environmental media, health risk assessment, and remediation technology for PCP contaminated medium as well as substitutes should be addressed in future research.

Keywords: pentachlorophenol (PCP); endocrine pollutants; water environment; contamination status; residue; schistosomiasis

五氯酚(pentachlorophenol, PCP)及其钠盐(五氯酚钠,PCP-Na)历史上曾作为杀菌剂、除草剂、杀虫剂和木材防腐剂等在全球范围内被广泛使用。PCP 频繁和过度的使用,已导致水生和陆地生态系统的污染,成为一种普遍存在于环境介质中的污染物^[1]。鉴于 PCP 及其副产物的生物毒性、环境介质中的难降解性及持久污染性等特点,自 20 世纪 70 年代开始各国陆续出台措施限制 PCP 的生产及使用。美国环境保护局(Environmental Protection Agency, EPA)国际癌症研究机构(IARC)均将 PCP 列为可能的致癌物^[2]。欧盟(EU)等组织对进口 PCP 中多氯二苯并二噁英(polychlorinated dibenzodioxins, PCDDs)的含量作了严格限制,并对其使用范围进行了规定,以减少其进一步积累并规避生态毒性^[3]。在我国,PCP-Na 曾作为杀灭血吸虫中间宿主——钉螺的药物,在许多省市血吸虫病疫区大范围长时间使用^[4]。PCP 近年来已被我国卫生部、农业部列为非法使用

物质名单。目前 PCP 作为灭螺剂在我国虽已基本停用,但由于 PCP 高效、廉价等特点,其在鱼塘清塘、大型木料防腐^[5-6]等领域仍具不可替代性。

本文通过收集整理国内外已有 PCP 研究成果,分析中国水环境中 PCP 的污染现状和变化趋势,研究结果可为 PCP 污染风险暴露评价以及污染控制措施政策的制定提供依据。

1 PCP 毒性效应及相关标准限值 (Toxic effects and related standards limit of PCP)

1.1 PCP 的理化性质

PCP 是一种易电离、微溶于水的氯代芳香族化合物,呈白色或无色晶体状,加热时有刺激性酚臭味,难溶于水,中性和碱性溶液中主要以离子形态存在,酸性介质中以分子形态存在。PCP-Na 为白色或浅褐色固体,易溶于水,水溶液呈弱碱性。PCP 的理化性质见表 1。

表 1 五氯酚(PCP)的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of pentachlorophenol (PCP)

分子量/(g·mol ⁻¹)	熔点/°C	沸点/°C	密度(22 °C)/ (g·cm ⁻³)	水溶性(30 °C) (g·L ⁻¹)	蒸汽压(20 °C)/mmHg	酸解离常数
Molecular mass /(g·mol ⁻¹)	Melting point/°C	Boiling point/°C	Density (22 °C)/ (g·cm ⁻³)	Solubility in water (30 °C)/(g·L ⁻¹)	Vapor pressure (20 °C)/mmHg	pKa
266.34	190~191	309~310	1.978	0.020	1.1×10 ⁻⁴	4.75

1.2 PCP 毒性效应

环境介质中的 PCP 可通过呼吸、饮食或直接接触等方式进入生物体内导致生物毒性。以往的研究中,研究人员通过动物的暴露实验或摄入 PCP 后的生理反应,对其毒性进行研究,发现 PCP 除造成急性毒性^[7]之外,还可对生物造成致癌性^[2]、内分泌毒

性^[8]、遗传毒性^[9]及基因毒性^[10]等,可认为 PCP 是一类可产生复合毒性的有机污染物。部分水生生物 LC₅₀资料见表 2。

1.3 相关标准限值

1.3.1 水体中的 PCP 限值

由于 PCP 毒性高,对环境的危害较大,它被我国、美国等国家列入水中优先控制的污染物。我国的《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)、《综合污水排放标准》(GB 8978—1996)、《渔业水质标准》(GB 11607—1989)等均规定了 PCP 的标准值。中国集中

表 2 PCP 对部分水生生物 LC₅₀资料

Table 2 LC₅₀ values of PCP to some aquatic organisms

种类 Species	暴露时间/h Exposure time/h	LC ₅₀ /(mg·L ⁻¹)	年份 Years	参考文献 References
	24	0.196		
斑马鱼 Zebrafish	48	0.130	2006	[11]
	72	0.130		
	96	0.130		
	24	0.98		
亚洲蛤 Asian clam	48	0.52		
	72	0.23		
	96	0.23	2012	[12]
青虾 Freshwater shrimp	24	0.98		
	48	0.56		
	72	0.27		
	96	0.14		

表 3 不同国家和地区饮用水中的 PCP 限值

Table 3 PCP criteria in drinking waters from different countries and regions

介质 Environmental media	国家(地区) Countries (regions)	浓度/(μg·L ⁻¹) Concentration /(μg·L ⁻¹)	参考文献 References
饮用水 Drinking water	美国(USA)	1	[13]
	欧盟(EU)	0.5	[14]
	中国(China)	9	[15]

表 4 各国 PCP 土壤标准

Table 4 Criteria of PCP in soils in different countries

	美国新泽西州 The State of New Jersey soil cleanup criteria/(mg·kg ⁻¹)	美国马里兰州 The State of Maryland soil cleanup criteria/(mg·kg ⁻¹)	加拿大土壤质量基准 Canadian soil quality criteria/(mg·kg ⁻¹)	丹麦土壤质量基准 Danish soil quality criteria /(mg·kg ⁻¹)(dry weight)
居住区土壤清洁标准 Residential direct contact soil cleanup criteria	6	5.3		
非居住区土壤清洁标准 Non-residential direct contact soil cleanup criteria	24	48		
影响地下水的土壤清洁标准 Impact to ground water soil cleanup criteria	100			
农业用地 Agricultural			7.6	
居住与公园用地 Residential/parkland			7.6	
商业用地 Commercial			7.6	
工业用地 Industrial			7.6	
土壤质量基准 Soil quality criteria				0.15
生态毒理学土壤质量基准 Eco-toxicological soil quality criteria				0.005

式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值中 PCP 的限值为 $0.009 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 渔业水质标准中 PCP 的限值为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 《综合污水排放标准》(GB 8978—1996)中, PCP 的一级排放标准为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 二级排放标准为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 三级排放标准为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3.2 空气中的 PCP 标准限值

美国职业安全卫生署(OSHA)规定 1 天工作 8 小时和周工作 40 小时的工作场所空气中 PCP 浓度 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 台湾劳工作业环境空气中有害物容许浓度标准规定, PCP 及 PCP-Na 的工作场所中 8 小时日时量平均容许浓度(PEL-TWA)为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ [2]。

1.3.3 土壤中 PCP 标准

目前针对土壤中 PCP 的标准限值较少, 仅见美国 [16]、加拿大 [17] 以及丹麦 [18] 3 个国家制定了相关的土壤标准或基准值。但是可能是对 PCP 毒性的认定不同, 对其控制的浓度标准相差较大。在我国现行的环境质量标准中, 目前还未出台 PCP 的土壤质量标准。

2 PCP 的生产、使用及环境排放 (Production, usage and environmental emissions of PCP)

根据原化工部《全国化工生产统计年报》统计 [19], 全国 PCP 历年生产量/生产能力如图 1 所示。1985 年中国 PCP 年生产量最高, 达 1 522 t。在 1983 年国务院禁止生产六六六和滴滴涕之后, 国内企业建立的利用六六六无效体高压水解生产 PCP-Na, 并进一步酸化制得 PCP 的生产装置基本失效。随后沈阳化工厂等企业的 PCP 以及 PCP-Na 装置全部停产。但由于卫生部门需要继续使用 PCP-Na 杀灭钉螺, 防治血吸虫病, 全国仅保留位于天津大沽化工厂一家企业生产 PCP, 同时采用六氯苯(HCB)作为生产中间体继续生产 PCP 和 PCP-Na。并且相对于 PCP 而言, PCP-Na 可更方便地用于杀灭血吸虫的寄主钉螺且 PCP-Na 生产过程相对 PCP 而言更为简单, 因此 PCP 产量在 20 世纪 80 年代中期之后逐年下降。直至 1995 年停产。

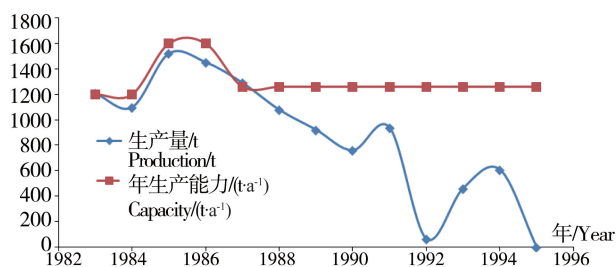


图 1 中国 PCP 年生产量及生产能力 (1982-1996)

Fig. 1 Production and production capacity of PCP in China (1982-1996)

中国 PCP-Na 的历年生产量、生产能力见表 5。自 1988 年起, PCP-Na 的产量均维持在 7 000 t 左右。1995 年 10 月大沽化工厂进行 PCP-Na 装置改造, 生产能力扩大到 $17\ 000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。1998 年, 在泛欧环境部长会议上 PCP 被列为 16 种需加以控制的持久性有机污染物之一之后, 2000 年, 中国 PCP-Na 产量下降至 3 000 t 左右 [19], 但数量仍然较大。2004 年, 国际环境公约——《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》在我国正式生效, 六氯苯(HCB)停产, 没有 HCB 作为 PCP-Na 的工业生产前体, 传统的“六氯苯法”生产 PCP-Na 的技术也随之停止。

表 5 中国 PCP-Na 历年生产量/生产能力 (1988-2003)

Table 5 Production and production capacity of PCP-Na in China (1988-2003)

年份 Year	年生产能力 Production capacity/(t·a ⁻¹)		年份 Year	年生产能力 Production capacity/(t·a ⁻¹)	
	生产量/t Production/t	/(t·a ⁻¹) Production		生产量/t Production/t	/(t·a ⁻¹) Production
1988	7 172	10 000	1996	7 935	17 000
1989	6 694	10 000	1997	8 569	17 000
1990	9 275	10 000	1998	8 200	17 000
1991	8 810	10 000	1999	7 419	17 000
1992	9 049	10 000	2000	3 325	17 000
1993	8 856	10 000	2001	3 348	17 000
1994	5 703	10 000	2002	1 700	17 000
1995	5 258	17 000	2003	3 010	17 000

鉴于 PCP 在土壤和水环境中的持久性, 包括 EPA 在内的多个国家多个机构已将 PCP 列为“优先控制污染物”, 并建议限制使用。欧洲 PCP 销售量从 20 世纪 80 年代中期的 2 500 t, 下降到 1996 年的 426 t [20]。在我国, PCP 曾被广泛用于血吸虫防治区钉螺的杀灭工作中。2003 年全国 PCP-Na 产量为 3 010 t, 其中 60% 用于血吸虫病防治, 即 PCP-Na 消费量为 1 806 t [21]。另外, PCP 相关产品中都含有一定浓度的 PCDDs, 在其生产及使用过程中对环境可能带来二次污染问题 [22]。据估算, 中国由于血吸虫防治使用 PCP 造成的 PCDDs 等氯代二噁英类物质年环境输入(或释放)约为 240 kg [23]。

3 中国水环境中 PCP 污染现状 (Pollution status of PCP in water environment in China)

1936 年以来, PCP 在全球范围内大规模的使用导致水体、土壤、空气、沉积物以及动植物体内均有

残留 PCP 检出^[22,24],可认为 PCP 是普遍存在于环境介质中的污染物。Meta 分析表明,与西方国家室内空气、水体、淡水沉积物、脊椎及无脊椎动物体内 PCP 浓度水平随着时间推移呈现下降趋势(半衰期为 2.0~11.1 年)不同,中国地表水及沉积物中 PCP 浓度水平呈现上升趋势^[25]。

3.1 中国水环境中 PCP 分布

3.1.1 中国主要河流、湖泊水环境中 PCP 分布

中国主要河流、湖泊水体中 PCP 分布见图 2。

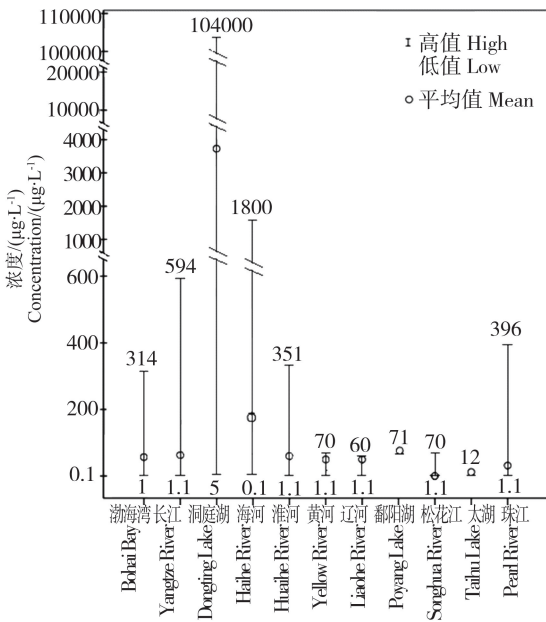


图 2 中国主要河流、湖泊水体中 PCP 残留

Fig. 2 PCP concentrations in waters from main Rivers and Lakes of China

由图 2 可知,我国主要河流、湖泊水体中均存在 PCP 检出,其中洞庭湖和海河水体中 PCP 残留最高,但不同河流、湖泊水体中 PCP 残留状况存在明显差异^[4,26-29]。“四大湖泊”中除洪泽湖未见报道外,其余三大湖泊均存在 PCP 污染残留,平均含量可达 3 760 ng·L⁻¹^[4]。中国“七大河流”水体中均存在不同程度的 PCP 污染,其中松花江污染较轻,PCP 平均浓度为 0.55 ng·L⁻¹,而长江污染最为严重,其 PCP 平均浓度高达 63 ng·L⁻¹,约为松花江的百倍水平^[29]。

总体而言,洞庭湖湖水中 PCP 含量^[4]和海河水体中 PCP 含量^[28]要明显高于其他河流湖泊。其余如长江、淮河、珠江以及渤海湾水体中 PCP 含量相对较高。鄱阳湖、黄河、辽河、松花江水体中有微量 PCP 检出。因此,就全国河流湖泊水体中 PCP 污染

而言,长江流域是 PCP 污染的主要区域之一^[29]。

环境中 PCP 残留主要来源于 PCP 及 PCP-Na 的生产、使用和排放。据估算,2003 年中国各省份 PCP-Na 消费分布中,长江流域 PCP-Na 消费量可占全国总消费量的 90%,其中洞庭湖所在的湖南省消费 PCP-Na 637.9 t,占全国 PCP-Na 总消费量的 35.3%^[21],居全国前列。另外,长江流域经济发达,历史上长江沿岸分布着众多皮革厂、造纸厂以及化学品制品厂等 PCP 使用^[30]行业企业。因此,沿长江省份长期施药造成 PCP 在水环境中的残留效应^[4]以及含 PCP 工业废水的排放可能是造成长江流域 PCP 污染的主要原因。

与不同国家水体中 PCP 限值(表 3)相比较,中国河流湖泊水体中 PCP 含量均在限值范围内,未超过任何一个国家水体中的浓度限值。但值得注意的是,由海河及渤海湾^[28]的 PCP 残留检出结果可知,PCP 的污染范围已有由主要江河、湖泊等向沿海海域蔓延的趋势。

3.1.2 中国主要河流、湖泊沉积物中 PCP 分布

中国主要河流、湖泊沉积物中 PCP 污染状况的报道主要集中在洞庭湖、鄱阳湖、海河、渤海湾、长江以及珠江流域^[4,27-29,31-33]。中国河流湖泊沉积物中 PCP 的含量分布见图 3。

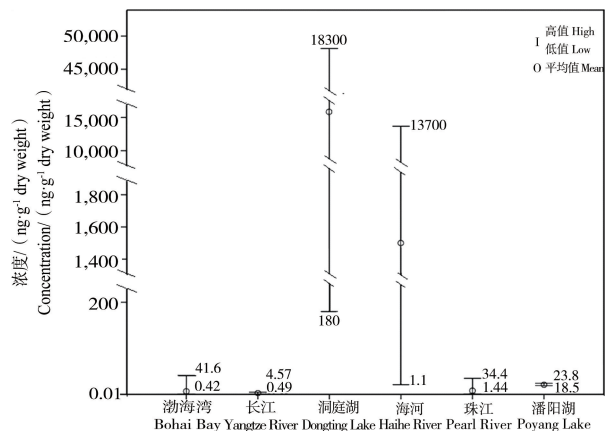


图 3 中国主要河流、湖泊沉积物中 PCP 残留浓度

Fig. 3 Concentrations of PCP in sediment from main Rivers and Lakes of China

从图 3 可知,同水体中 PCP 残留情况类似,洞庭湖和海河沉积物中 PCP 残留浓度明显高于中国其他主要河流、湖泊,检出浓度分别为 180~48 300 ng·g⁻¹^[4]和 21~13 700 ng·g⁻¹^[28]。作为另外一个长期施药的血吸虫病疫区,鄱阳湖水体沉积物中 PCP 检出浓度为 20.75 ng·g⁻¹^[31],低于洞庭湖沉积物中的

PCP 残留浓度,这与鄱阳湖所在江西省的历史灭螺药物施用量明显低于洞庭湖所在的湖南省^[21]有关,但洞庭湖和鄱阳湖两地区沉积物中 PCP 均显著高于全国用药区 $4.62 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[27]的平均水平。

从 PCP 的生产、使用和排放角度来分析沉积物中 PCP 的来源可知,湖南和江西历史上均无 PCP 生产企业。而且从中国历年各省 PCP 及 PCP-Na 施用量可知^[21],湖南和江西省是血吸虫病重疫区,长期施用 PCP 及 PCP-Na,且湖南、江西省的 PCP 及 PCP-Na 施用量居全国前列。因此,洞庭湖和鄱阳湖较高浓度的 PCP 检出与 PCP 长期用于湖南和江西血吸虫病流行疫区灭螺用药有关。而海河作为中国华北地区最大的河流,流经中国历史保留最久、产量最大的 PCP 及 PCP-Na 生产企业大沽化工厂所在地天津。因此,海河流域 PCP 的较高浓度检出则主要与该区域存在 PCP 生产企业有关^[28]。另外,渤海湾沉积物中 PCP 含量相对较低,一定程度上表明海洋沉积物中 PCP 的浓度低于陆地沉积物中 PCP 的浓度。

同水体中残留的 PCP 相比较,陆地水域如海河和洞庭湖沉积物中 PCP 的平均浓度要高于其相应水体中的 PCP 浓度,系数分别为 7.93 和 4.21。一定程度上说明同其他污染物相似,相对于水体而言,沉积物是 PCP 的汇。但值得注意的是,海洋水域如渤海沉积物中 PCP 的平均含量要低于水体中 PCP 的平均含量。因此,PCP 在陆地水域和海洋水域中的环境行为存在一定差异。由于沉积物中的 PCP 浓度水平与沉积物的 pH 值成负相关,与沉积物的总有机含量(TOM)成正相关^[33],因此,PCP 在海洋水环境和陆地水环境中环境行为的差异可能与所处水域的 pH 值和有机物含量存在差异有关。

3.1.3 不同因素对水体中 PCP 的污染分布的影响

综合已有研究数据,经整合分析后,讨论 PCP 使用历史、用药区域类型、区域 PCP 施用量等对不同类型水体中 PCP 分布的影响。

我国长期使用 PCP-Na 消灭钉螺,已使各环境介质受到 PCP 污染^[27]。相关研究表明,在 PCP 及其钠盐大量使用期间(1991-1992 年),江西、四川、福建、江苏 4 个典型血吸虫病流行省份,作为 PCP 及其钠盐大量使用区域,包括水体在内的各类样品中 PCP 浓度用药区均显著高于对照区^[27]。

在 PCP 及其钠盐显著减少使用后(2003 年以后),施药历史仍然影响着水体介质中 PCP 的残留情况。施药历史对鱼塘水体中 PCP 含量^[34]的影响

见图 4。由图 4 可知,2008 和 2009 年连续 2 年的监测结果^[34]均显示,有 PCP 使用历史的鱼塘水体中 PCP 含量要明显高于没有 PCP 使用历史鱼塘水体中的 PCP 含量。

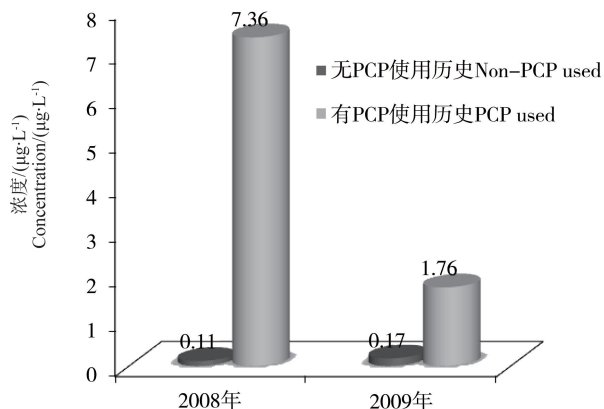


图 4 PCP 施药历史对水体中 PCP 含量的影响

Fig. 4 Influence of PCP usage history to the concentrations of PCP in water

对于有 PCP 使用历史的区域,不同类型水体不同施药区域也存在明显差异^[35],具体见图 5。不论是井水、池塘水还是自来水,丘陵山区水体中的 PCP 残留量要高于水网平原水体中 PCP 的残留量。而针对同一施药类型区域,不论是丘陵山区还是水网平原区域,则不同类型水体中 PCP 残留量排序均为池塘水>井水≥自来水。池塘水体中 PCP 含量相对较高与 PCP 目前还仍然被用于鱼塘清塘有关。

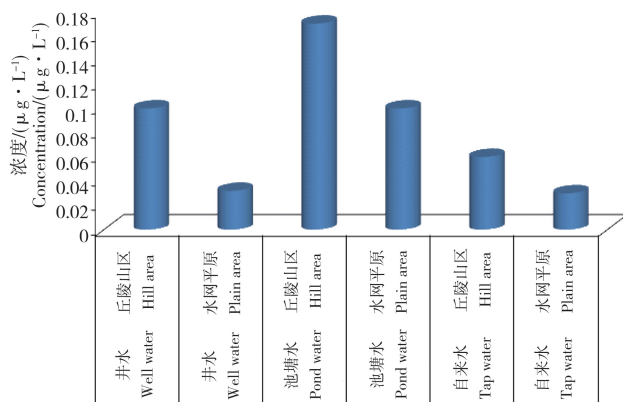


图 5 江苏省不同 PCP 施药地区不同类型水体中的 PCP 差异

Fig. 5 Concentrations of PCP in different types of water in different areas of Jiangsu Province

3.2 中国水生生物及人体中的 PCP

PCP 及其钠盐大量使用期间(1991-1992 年),江西、江苏、四川三省份血吸虫病流行大省用药区和对

照区鱼体内的 PCP 对比结果显示:对照区鱼体内的 PCP 浓度均低于检出限,而用药区含量中位数排序为江西($1.44 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>四川($1.07 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>江苏($0.41 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[27]。而 PCP 及其钠盐显著减少使用后期(2003 年以后),生物体中 PCP 含量^[34]对比见表 6。

表 6 PCP 及其钠盐显著减少使用后期生物体中 PCP 含量
Table 6 Concentrations of PCP in organisms after decreasing usage of PCP and PCP-Na

生物体 Organism	无 PCP 使用区 Non-PCP used area	PCP 使用区 PCP used area
鱼肉/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$ Fish/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	0.04	6.19
鱼胆汁/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ Fish bile/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	5.6	94.19
养殖户血浆/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ Famer plasma/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.16~0.21	0.49~3.39

由表 6 可知,PCP 及其钠盐显著减少使用后期,使用过 PCP 及其钠盐区域鱼肉体、鱼胆汁以及养殖户血浆体内 PCP 含量仍然高于无 PCP 使用区。进一步验证了 PCP 及其钠盐在生物体内很难降解。目前 PCP 虽已停止使用,但其对环境所造成的不良影响还会持续很长一段时间^[27]。

另外,无 PCP 使用区鱼胆汁以及养殖户血浆中 PCP 含量也有一定检出,说明鱼以及人体可以多种途径暴露于 PCP,比如施用药物直接接触、接触疫水、食用疫区水产品等暴露方式^[34]。

3.3 水环境中 PCP 残留国内外对比

与国外研究相比,以地表水及沉积物为代表的水环境中 PCP 残留是研究的重点领域,而空气介质中 PCP 的研究相对较少。从监测数据来看,世界各地主要水环境中 PCP 污染均未超过最大允许浓度^[36],但检出率较高。

同其他国家各环境介质中 PCP 残留水平相比较,Meta 分析结果^[25]显示从 1986 年到 1998 年,中国水体中 PCP 含量水平要低于美国等国家;20 世纪 90 年代期间,中国与欧洲国家水体中的 PCP 水平相当。

沉积物中的 PCP 变化趋势显示^[25],20 世纪 90 年代,中国淡水沉积物中的 PCP 水平是呈逐渐下降趋势的,但 2000 年以后的数据显示中国淡水沉积物中的 PCP 水平呈上升趋势。但总体而言,中国沉积物中 PCP 水平要低于北欧海洋环境沉积物中的 PCP 水平^[25]。

就水生无脊椎动物中的 PCP 残留而言,中国与

其他各个国家存在明显的区域差异。20 世纪 70 年代,德国水生无脊椎动物体内的 PCP 含量最高(GM: $28.51 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[37],而中国在 1991-2004 年期间,水生无脊椎动物体内的 PCP 平均含量为 $0.72 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[24,27],低于相应时期内加拿大($5.94 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[37-38]、美国($2.06 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[38-40]、芬兰($3.93 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[37]水生无脊椎动物体内的 PCP 残留水平。

从整体变化趋势上分析,世界上各个国家海洋沉积物中的 PCP 含量有上升趋势。与其他国家不同的是,在 1990 年到 2009 年期间,中国水体、沉积物以及无脊椎动物中 PCP 污染略有增加趋势。中国近年来环境介质中 PCP 含量呈上升趋势可能与中国重新出现了血吸虫病疫情从而增加了 PCP 及其钠盐的使用量有关^[25]。

4 展望 (Perspective)

PCP 作为一类可产生复合毒性的难降解有机污染物,目前虽已大范围停止使用,且全球范围内一些环境介质中的残留浓度已有所下降,但低浓度的 PCP 暴露仍可能会对人体产生一定的健康风险。中国作为曾经的 PCP 生产和消费大国,近年来淡水沉积物中的 PCP 水平呈上升趋势。因此,鉴于 PCP 在中国某些领域还有少量继续使用,为避免我们的后代面对这些致癌、致疾、致内分泌紊乱的污染物可能带来的灾难性威胁,以下几个方面还值得进一步探讨。

(1) 血吸虫病流行疫区 PCP 及其副产物的环境行为及区域人群 PCP 暴露风险评估;

(2) PCP 污染介质的修复技术研究;

(3) 木材防腐剂及清塘药品领域,低价、有效、无公害的 PCP 及其钠盐相关替代品的研发;

目前 PCP 在血吸虫病疫区灭螺的替代品氯硝柳胺已被普遍使用,但木材防腐剂以及清塘药品方面,还需要进一步研发木材防腐剂和水产品养殖清塘药品。

通讯作者简介:弓晓峰(1962—),女,博士,教授,主要研究方向为环境监测与评价,发表学术论文 70 余篇。

共同通讯作者简介:戴星照(1963—),男,研究员,主要研究方向为环境遥感与监测,发表学术论文 10 余篇。

参考文献 (References):

[1] Jensen J. Chlorophenols in the terrestrial environment [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology,

- 1996, 146: 25-51
- [2] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). ToxFAQsTM for Pentachlorophenol [EB/OL]. (2001-09-01) [2015-02-08]. <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts51.html>
- [3] Mahmood S, Paton G, Prosser J. Cultivation - independent in situ molecular analysis of bacteria involved in degradation of pentachlorophenol in soil [J]. *Environmental Microbiology*, 2005, 7(9): 1349-1360
- [4] Zheng M, Zhang B, Bao Z, et al. Analysis of pentachlorophenol from water, sediments, and fish bile of Dongting Lake in China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2000, 64(1): 16-19
- [5] 王以燕, 袁善奎, 李富根, 等. 五氯酚钠的境内外管理概况[J]. *农药*, 2014, 53(5): 379 - 381
- Wao Y Y, Yuan S K, Li F G, et al. Situation of the management of sodium pentachlorophenolate at home and abroad [J]. *Agochemicals*, 2014, 53(5): 379 - 381 (in Chinese)
- [6] U.S. Environmental Protection Agency. Toxicological review of pentachlorophenol. (CAS No.87-8-5). [EB/OL]. (2001-09-01) [2015-02-20]. <http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0086tr.pdf>
- [7] Schwetz B, Keeler P, Gehring P. The effect of purified and commercial grade pentachlorophenol on rat embryonal and fetal development [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1974, 28(1): 151-161
- [8] Gerhard I, Frick A, Monga B, et al. Pentachlorophenol exposure in women with gynecological and endocrine dysfunction [J]. *Environmental Research*, 1999, 80(4): 383 - 388
- [9] Dimich-Ward H, Hertzman C, Teschke K, et al. Reproductive effects of paternal exposure to chlorophenolate wood preservatives in the sawmill industry [J]. *Scandinavian Journal of Work Environment and Health*, 1996, 22(4): 267-273
- [10] Tisch M, Bergenthal S, Maier H. Genotoxic effect of PCP and lindane on human epithelial tonsil cells [J]. *HNO*, 2002, 50(10): 920-927
- [11] Yin D, Gu Y, Li Y, et al. Pentachlorophenol treatment in vivo elevates point mutation rate in zebrafish p53 gene [J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2006, 609(1): 92-101
- [12] Jin X, Zha J, Xu Y, et al. Toxicity of pentachlorophenol to native aquatic species in the Yangtze River [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(3): 609-618
- [13] Keith L, Telliard W. ES&T Special Report: Priority pollutants: I-a perspective view [J]. *Environmental Science & Technology*, 1979, 13(4): 416 - 423
- [14] Jáuregui O, Galceran M. Determination of phenols in water by on-line solid-phase disk extraction and liquid chromatography with electrochemical detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 340(1-3): 191 - 199
- [15] 中华人民共和国卫生部, 国家标准化管理委员会. GB 5746—2006. 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中华人民共和国卫生部, 国家标准化管理委员会, 2006
- [16] Chang S H, Kuo C Y, Wang J W, et al. Comparison of RBCA and Cal-TOX for setting risk-based cleanup levels based on inhalation exposure [J]. *Chemosphere*, 2004, 56(4): 359-367
- [17] Canadian Environmental Protection Agency. Environmental guideline for contaminated site remediation [R]. Canadian Environmental Protection Agency, 2003: 29
- [18] Danish Environmental Protection Agency. Guidelines on remediation of contaminated sites [R]. Danish Environmental Protection Agency, 2002: 70
- [19] 姜林, 余立冈, 丁琼, 等. 杀虫剂类持久性有机污染物污染场地环境风险管理技术研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012: 58
- [20] Muir J, Eduljee G. PCP in the freshwater and marine environment of the European Union [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 236(1-3): 41 - 56
- [21] 谭大, 张剑波. Top-down 法计算中国五氯酚钠消费分布[J]. *环境污染与防治*, 2008, 30(3): 17-20
- Tan D, Zhang J B. Estimates of PCP-Na consumption in districts and provinces in China by the top-down calculation method [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2008, 30(3): 17-20 (in Chinese)
- [22] Campbell L, Muir D, Whittle D, et al. Hydroxylated PCBs and other chlorinated phenolic compounds in lake trout (*Salvelinus namaycush*) blood plasma from the Great Lakes region [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(9): 1720-1725
- [23] 包志成, 王克欧, 康君行, 等. 五氯酚及其钠盐中氯代二恶英类分析[J]. *环境化学*, 1995, 14(4): 317-321
- Bao Z C, Wang K O, Kang J X, et al. Analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in pentachlorophenol and sodium pentachlorophenolate [J]. *Environmental Chemistry*, 1995, 14(4): 317-321 (in Chinese)
- [24] Ge J, Pan J, Fei Z, et al. Concentrations of pentachlorophenol (PCP) in fish and shrimp in Jiangsu Province, China [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(1): 164 - 169
- [25] Zheng W, Wang X, Yu H, et al. Global trends and diversity in pentachlorophenol levels in the environment and in

- humans: A meta-analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(11): 4668-4675
- [26] 曲丽娟, 鲜啟鸣, 邹惠仙. 固相微萃取气相色谱法测定饮用水及其水源水中的氯酚[J]. *环境污染与防治*, 2004, 26(2): 154-155, 157
- Qu L J, Xian Q M, Zou H X. Determination of chlorophenols in drinking water and water resource by solid phase microextraction and gas chromatography [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2004, 26(2): 154-155, 157 (in Chinese)
- [27] 郑星泉, 冯亚萍, 江夕夫, 等. 血吸虫病流行地区五氯酚的环境污染、人体接触量及健康的研究[J]. *卫生研究*, 1997, 26(1): 24-29
- Zheng X, Feng Y, Jiang X, et al. Environmental pollution, human exposure and its health effect of sodium pentachlorophenolate in schistosomiasis prevalent area [J]. *Journal of Hygiene Research*, 1997, 26(1): 24-29 (in Chinese)
- [28] 刘金林, 胡建英, 万祎, 等. 海河流域和渤海湾沉积物和水样中五氯酚的分布[J]. *环境化学*, 2006, 25(5): 539-542
- Liu J L, Hu J Y, Wan Y, et al. Distribution of pentachlorophenol in sediments and water from Haihe Basin and Bohai Bay [J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(5): 539-542 (in Chinese)
- [29] Gao J, Liu L, Liu X, et al. Levels and spatial distribution of chlorophenols - 2, 4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of China [J]. *Chemosphere*, 2008, 71(6): 1181-1187
- [30] 孙雅峰, 潘文碧, 井晶, 等. SPE-GC/MS 法检测水体中五氯酚残留[J]. *浙江化工*, 2010, 41(12): 23-25
- Sun Y F, Pan W B, Jing J, et al. SPE-GC/MS for determination of pentachlorophenol in water [J]. *Zhejiang Chemical*, 2010, 41(12): 23-25 (in Chinese)
- [31] 刘小真, 周文斌, 魏怡, 等. 鄱阳湖区海会镇洲滩底泥有机氯农药污染研究[J]. *环境健康杂志*, 2008, 25(5): 385-387
- Liu X Z, Zhou W B, Wei Q, et al. Bottomland sediment organic chlorine pesticide contamination in Haihui Town in Poyang Lake area [J]. *Journal of Environmental Health*, 2008, 25(5): 385-388 (in Chinese)
- [32] 许士奋, 蒋新, 谭永睿, 等. 长江沉积物中痕量氯代酚类化合物的测定[J]. *环境化学*, 2000, 19(2): 154-158
- Xu S F, Jiang X, Tan Y R, et al. Determination of trace chlorophenols in Yangtze River sediments [J]. *Environmental Chemistry*, 2000, 19(2): 154-158 (in Chinese)
- [33] Hong H, Zhou H, Luan T. et al. Residue of pentachlorophenol in freshwater sediments and human breast milk collected from the Pearl River Delta, China [J]. *Environment International*, 2005, 31(5): 643-649
- [34] 许晓国. 江苏金坛鱼塘水、底泥、鱼体和渔民血中五氯酚暴露水平研究[D]. 上海: 复旦大学, 2010: 41-42
- Xu X G. The research on exposure levels of pentachlorophenol in pond water, sediment, fish, and the human plasma of fishman in Jintan of Jiangsu [D]. Shanghai: Fudan University, 2010: 41-42 (in Chinese)
- [35] 杨润, 杨沛, 钱松, 等. 人群五氯酚环境暴露量的调查分析[J]. *环境监测管理与技术*, 1996, 8(4): 19-21
- Yang R, Yang P, Qian S, et al. Investigation on environmental exposure level of PCP in population [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 1996, 8(4): 19-21 (in Chinese)
- [36] 孙胜龙. 环境激素与人类未来[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 201
- [37] World Health Organization. Pentachlorophenol. *Environmental Health Criteria 77* [R]. Geneva: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, 1987
- [38] Wild S R, Harrad S J, Jones K C. Pentachlorophenol in the UK environment I: A budget and source inventory [J]. *Chemosphere*, 1992, 24(7): 833-845
- [39] Murray H E, Ray L E, Giam C S. Analysis of marine sediment, water and biota for selected organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 1981, 10(11-12): 1327-1334
- [40] Kuehl D W, Dougherty R C. Pentachlorophenol in the environment. Evidence for its origin from commercial pentachlorophenol by negative chemical ionization mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 1980, 14(4): 447-449