

南极海洋生物持久性有机污染物: 水平、传递与风险评价

李莹莹^{1,3} 马玉欣² 朱国平^{1,3,4,5*}

(¹上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306; ²上海交通大学海洋学院, 上海 200030; ³上海海洋大学极地研究中心, 上海 201306; ⁴上海海洋大学大洋渔业资源可持续开发教育部重点实验室极地海洋生态系统研究室, 上海 201306; ⁵国家远洋渔业工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要 尽管南极被认为是远离人类污染的净土,但近年来不断发现有机氯农药、多氯联苯、多溴联苯醚和全/多氟化合物等传统和“新型”持久性有机污染物(POPs)存在于南极的非生物及生物环境中,由此引发了全球各国对南极生态系统的持续关注。POPs性质稳定,能够久存于环境中,并具有毒性,易富集于生物体内并产生一定的健康风险。为了解南极和南大洋持久性有机污染物的生物地球化学过程及其对生物种群和生态系统产生的影响,本文以南大洋典型食物链为主线并结合南极海洋生物生活习性,综述了近年来国内外学者对南极海洋食物链不同营养级生物体内 POPs 的研究现状,并对南极海洋生态系统 POPs 研究前沿和热点提出了展望。研究显示,南极地区是世界上污染程度最低的地区,但过去几十年有关南极海洋生物中 POPs 的类型不断增加,表明该地区受到地区内/外活动的影响日益增加。零散的研究数据以及各异的技术方法使得目前仍无法阐释 POPs 沿食物链传递的机制。有关南极海洋生态系统 POPs 动态的长期监测与评估计划亟待建立。

关键词 持久性有机污染物; 南大洋; 海洋生物; 生物累积; 风险评估

Persistent organic pollution in Antarctic marine biota: Level, transport and risk assessment.

LI Ying-ying^{1,3}, MA Yu-xin², ZHU Guo-ping^{1,3,4,5*} (¹College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; ²School of Oceanography, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China; ³Center for Polar Research, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; ⁴Polar Marine Ecosystem Laboratory, Key Laboratory of Sustainable Exploitation of Oceanic Fisheries Resources, Ministry of Education, Shanghai 201306, China; ⁵National Engineering Research Center for Oceanic Fisheries, Shanghai 201306, China).

Abstract: Although the Antarctic is considered as a pristine region away from human pollution, traditional and emerging persistent organic pollutants (POPs), such as organochlorine pesticides (OCPs), polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and per-/polyfluoroalkyl substances (PFASs), have been constantly detected in the Antarctic, which received global concerns. POPs are persistent and toxic, prone to accumulate in organisms and further pose environmental risks. In order to understand their biogeochemical processes as well as impacts on organisms in the Antarctic, we summarized the research status of POPs in different trophic levels in the Antarctic marine, combining their living habits. We also proposed the future research directions of POPs in the vulnerable Antarctic ecosystem. Researches showed that the Antarctic was the region under the lowest pollution level all over the world. However, the types of POPs in Antarctic marine organisms were increasing in the past decades, meaning the area was affected increasingly by the activities inside and/or outside of this area. Scattered research data and different techniques hamper red the elucidation about the mechanism of POPs transport along the food chain.

本文由国家重点研发计划项目(2018YFC1406801)、国家自然科学基金项目(41776185, 41976211, 41506215)和上海市浦江人才计划项目(19PJ1404200)资助。This work was supported by the National Key R&D Program of China (2018YFC1406801), the National Natural Science Foundation of China (41776185, 41976211, 41506215), and the Shanghai Pujiang Talent Plan (19PJ1404200).

2020-05-26 Received, 2020-10-27 Accepted.

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: gpzhu@shou.edu.cn

It is urgent to establish long-term monitoring and assessment program on POPs dynamics of Antarctic marine ecosystem.

Key words: POPs; Southern Ocean; marine life; bioaccumulation; risk assessment.

极地等遥远地区被认为是这个星球最原始的角落,但自从 1960 年人类在南极食蟹海豹(*Lobodon carcinophagus*)体内和阿德利企鹅(*Pygoscelis adeliae*)卵中发现少量滴滴涕农药(DDT)^[1-2],以及在南极半岛和美国帕勒莫站的融雪中发现了工农业化学品——多氯联苯(PCBs)的踪迹^[3]以来,人类活动对这片“净土”的干扰也越来越受到关注。由于持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)独特的理化性质,目前已在南极大气、水体、沉积物等各环境介质和生物中发现其踪迹。因此,POPs 全球循环问题已升级为备受关注的全球性环境问题^[4]。

大气远距离传输、洋流传输、物种迁徙传输及当地人类活动普遍被认为是 POPs 到达极地的主要方式。基于蚱蜢跳效应和全球蒸馏效应,在中、低纬度产生的半挥发性 POPs 可随大气环流到达两极地区。此外,南极大陆被南大洋包围,诸如六六六农药(HCHs)^[5]和离子型全/多氟化合物(PFASs)^[6]等一些溶解度较高的 POPs 可通过洋流输送到达南极海域。此外,南大洋是全球底层水的重要生成地,也是全球热盐环流的重要环节,南极底层水的生成过程将进一步促进 POPs 向深海传输,继而向全球扩散。但也有观点认为,由于受到南极绕极流(ACC)和极涡的影响和阻碍,通过大气远距离传输和大洋环流运转到南极海域的污染物可能受到一定程度的限制,但无论如何,南极本地污染和生物迁徙传输途径的作用应予以重视^[7]。

生物迁徙(洄游)无疑是 POPs 传输到南极地区的方式之一。受季节、繁殖、觅食等因素的影响,部分鸟类、鱼类及哺乳动物等均会按照一定路线呈周期性移动,还有部分生物在南极大陆短暂驻留。如,南极贼鸥(*Catharacta macormicki*)是所有鸟类中迁徙最远的种类,能够在南极冬季到达北大西洋和格陵兰岛。而南极部分海洋生物(如鲸类及其他鱼类)也与鸟类类似,移动至低纬度地区,甚至到北半球,并在污染相对严重的北半球生活。由于 POPs 具有生物累积性,而这些海洋生物又处于食物链的顶端,使得它们在摄食之后会在体内富集大量的 POPs 物质。当它们返回南半球高纬度栖息地之后,由于机体不断地进行新陈代谢,会通过排泄等方式

将部分 POPs 排出体外,并释放到南大洋或南极环境中。

同时,人类在南极大陆开展的科学考察及旅游业等各种活动也对南极生态系统造成了一定的影响。此外,近年来极地环境温度升高将引起污染物进一步向高纬度地区迁移,冰雪消融、地表径流增加也将影响极地圈污染物的迁移途径和环境行为,使 POPs 对南极生态环境产生的潜在风险逐渐升级。

1 南极 POPs 的生物地球化学过程

POPs 的性质决定了其不会单独存在某种介质中。释放到水体中的 POPs 可以通过水体表面与大气进行气-液交换,也会被水体中的颗粒物吸附进而沉到水底。此外,沉积于水体中亲脂疏水性的 POPs 会随着水生食物网迁移,最终富集到高营养级生物体内,如南极鸟类体内检出较高浓度 PCBs。而进入土壤的 POPs 不仅会随地表径流进行迁移,也会进行一系列的生化降解作用以降低土壤中的 POPs 含量。POPs 还可通过分子扩散进入大气及通过吸收作用进入生物体,但因受到多种因素影响而使其迁移转化机制尤为复杂。POPs 在大气中传输不仅可以在水平方向上进行扩散,还不断与地表进行着气体交换^[8]。正是由于这种迁移转化、生物富集以及食物链传递,致使极地地区也检测到 POPs 的存在。

POPs 的环境行为和归趋是无数物理传输、多介质分配和生物地球化学循环过程相互作用的结果。南极地区污染物的迁移转化行为具有特殊性,陆地-海洋-冰架的相互作用不容忽视。对于一些挥发性和疏水性较强的传统 POPs,如 PCBs、DDTs、多环芳烃(PAHs)等。它们可随降雪等大气沉降过程使大气中的污染物得到净化,并被富集在积雪和冰川中,而夏季冰雪消融引起的径流将使污染物随之进入南极周边海域,这个过程使得大气中的 POPs 在南极近岸海域得以放大^[9]。同时,陆架区夏季季节性海冰大量融化释放出大量冰藻和溶解铁,使得开阔海域的面积增加,初级生产力提高,这将促进 POPs 与“生物泵”的耦合过程并使其进一步“抽提”至深海沉积,也将影响生物可利用 POPs(如 PAHs)的生物降解过程,这两个过程可促进海洋对大气中污染物的吸收^[10],并继续进入食物链被生物降解或向高营

养级生物传递。

2 南大洋及南极海洋生物 POPs

南极海洋食物链被认为是世界上最短的食物链之一,通常仅含有 3 个层级:低营养级(浮游生物等)、中营养级(鱼类等)和高营养级(企鹅、飞鸟、海豹和鲸类等)。一方面,海洋生物因自身生长需要,会通过各种方式摄入水体及沉积物中的 POPs,并随食物网积累放大;因此,即使在食物链初级生产者中发现少量难降解 POPs,它们也会在食物链顶端的高营养级消费者体内富集,这意味着少量的 POPs 排放也会产生较大的潜在生态环境风险。另一方面,POPs 通过在企鹅、贼鸥等海鸟、鲸鱼和海豹体内富集并通过母体传递给子代,也可以通过生物代谢过程致使南极环境二次污染。鉴于这种较短的食物链以及污染物沿食物链富集的特性,本文将从 3 个营养级出发,对南大洋及南极典型生物的 POPs 研究进行总结和归纳。

2.1 底层营养级

2.1.1 浮游植物 浮游植物构成了几乎所有海洋食物网的基础,而南大洋浮游植物主要由硅藻组成。由于浮游植物具有较大的表面积和较高的有机碳含量,使得硅藻等浮游植物对 PCBs 和 OCPs 等 POPs 有着较好的吸收能力,藻类通过简单的被动扩散吸收自由溶解的 POPs^[11-13],这一过程被称为生物浓缩。藻类不仅可以影响海水中化学物质的溶解浓度,而且也成为这些物质进入海洋食物网的重要入口。因此,如要更好地理解 POPs 的营养传递,首先需要了解它们与浮游植物细胞的相互作用。

Joiris 等^[14]分析了来自南大洋印度洋扇区颗粒物(主要是浮游植物)样本中的有机氯残留。他们发现,PCB 浓度($0.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 干重)与温带地区相似,但当利用单位海水体积而非干重衡量时,北海地区的 PCB 浓度($8.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)较南极地区($1.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)要高出 7 倍。Cai 等^[15]结合南大洋海水中的 PAHs 和叶绿素 a (Chl a) 浓度进行分析,结果发现,低分子量的可溶性 PAHs 会更有效地参与到溶解相-藻类等浮游植物有机碳的分配,通过与“生物泵”作用相耦合,驱动浮游植物有机质中 POPs 的积累,通过浮游植物残渣碎屑等下沉到深海和沉积物中,致使真光层中溶解的 PAHs 浓度降低,而相对较深的水中 PAHs 浓度较高。

浅海区包括近岸水域和冰架中的浮游植物可能会出现强烈而短暂的暴发。然而,由于浮游动物的

生物量低,大多数藻类细胞下沉而成为丰度较高的底栖生物群落的食物。它们构成了初级生产者(浮游植物和底栖大型藻类)与南极鱼类的重要联系。此外,由于企鹅和海豹可能会被豹海豹(*Hydrurga leptonyx*)和虎鲸(*Orcinus orca*)等捕食,南极陆架上的食物网可能会因此而变得复杂和延长,由此使得 POPs 的生物放大过程也变得更为复杂和难以预测。

2.1.2 浮游动物 南大洋生活着大量以浮游植物尤其是硅藻为食的浮游动物,如桡足类、多毛类、磷虾等,其中磷虾,尤其是南极大磷虾(*Euphausia superba*)是南极海域主要的甲壳类动物。磷虾呈环南极带状分布,常常聚集在不同的水深。磷虾拥有复杂的生活史,在不同的生活史阶段,磷虾内、外源营养转换的摄食策略和营养代谢途径均不同,这将影响 POPs 在磷虾体内的富集、代谢和降解程度。如磷虾约在 3 龄才达到性成熟,代表它们至少需要越冬两次,而海冰为磷虾越冬提供了关键的栖息环境,生活在覆冰区的磷虾对 POPs 的富集和代谢程度将与其在海水中明显不同。由于海流的水平输送在磷虾资源分布和不同水域连通上具有重要的作用;因此,进入磷虾体内的 POPs 将可能被洋流共同输送。

近年来,虽然针对南极海域 POPs 的研究有所增多,但对南极其他浮游动物的研究仍较为有限。现有针对南极浮游动物体内 POPs 的研究大多与南极大磷虾有关,研究区域涵盖罗斯海、威德尔海、别林斯高晋海及斯科舍海南部海域^[16-21]。就目前的研究来看,被研究的区域主要集中在罗斯海附近。Risebrough 等^[3]于 1976 年报道了在南极大磷虾体内经脂肪校正 p,p'-DDE 及 PCBs 的含量分别为 $0.014 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.003 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,而 Corsolini 等^[21]于 2003 年以罗斯海南极大磷虾为样本分析了 HCB 及 PCBs,经脂肪含量校正为: HCB 为 $(0.23 \pm 0.01) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, PCBs 为 $(1.67 \pm 0.85) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,此后 Goerke 等^[16]于 2004 年以威德尔海域的磷虾为样本分析了 HCB 的含量,结果为 $1.00 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可以看出,南极大磷虾体内的 HCB 及 PCBs 的含量可能存在着时空异质性。此外,一些学者对晶磷虾(*E. crystallorophias*)体内 POPs 进行了研究,并对比了南极底栖生物,海胆(*Sterechinus neumayeri*)、海星(*Saliasterias brachiate*)等体内 POPs 的分布情况,发现 POPs 在种间也存在着较大的差异^[18, 20-21]。

2.2 中层营养级

据目前统计,全世界鱼类至少有 480 科 23350 种,而南极鱼类仅占 1.3%。南极鱼类具有其独特

性,由鳕冰鱼科(Channichthyidae)、南极鱼科(Notothenidae)、鳕科(Gadidae)、裸南极鱼科(Harpagiferidae)、狮子鱼科(Liparidae)、鲟蜥鱼科(Paralepididae)、灯笼鱼科(Myctophidae)及长尾鳕科(Macrouridae) 8 个科组成,在南大洋海洋生态系统中具有重要的地位及科学研究价值。

由于南极大陆独特的地理位置和气候环境,南极鱼类喜食含脂量较高的食物,并在体内贮存大量脂肪,以维持其正常的运动、生长和繁殖,乃至越冬,这就会使亲脂性 POPs 更容易富集在鱼类体内。南大洋鱼类多处于食物链的中间部位,通过摄食作用,使其体内富集了较多的污染物,但因本身对化学物质的内源性去除率较低,所以随着人为污染的增加,预计南极鱼类体内将积累更多的 POPs。

据现有的文献记载,关于南极鱼类 POPs 的研究最早可追溯到 1983 年。Subramanian 等^[22]对伯氏肩孔南极鱼(*Trematomus bernacchii*)、哈氏固南极鱼(*Trematomus hansonii*)、纽氏带齿南极鱼(*Trematomus newnesi*)及博氏南冰鳕(*Pagothenia borchgrevinkii*)体内的 DDTs 和 PCBs 进行了分析,4 种鱼类体内均检出这两类污染物,DDTs 的浓度均值分别为 0.70、1.00、0.50 及 0.80 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$; PCBs 的浓度均值分别为 0.17、0.48、0.21 及 0.31 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。4 种鱼类 DDTs 的浓度差异并不显著,且均略高于 PCBs; 同时,博氏南冰鳕体内 DDTs 随着个体平均尺度的增加而增加,但 PCBs 未显示这样显著的规律。

从鱼类栖息水层的角度看,有关南极鱼类 POPs 的研究以底栖鱼类最多^[16-17, 20, 22-28],其次为底层鱼类^[16-17, 21, 24-28],再次为中上层鱼类^[16, 18, 20, 22-23, 26, 28]。研究区域主要集中在罗斯海、威德尔海及南设得兰群岛等区域。研究种类主要集中在裘氏鳕头冰鱼(*Champscephalus gunnari*)、头带冰鱼(*Chaenocephalus aceratus*)、侧纹南极鱼(*Pleuragramma antarcticum*)及独角雪冰鱼(*Chionodraco hamatus*) 4 种,且通常选取肌肉、胃含物、性腺和排毒器官——肝脏作为分析样本。Beltcheva 等^[29]对南极鱼类胃含物的分析表明,中上层鱼类(尤其是生活在冰下的鱼类)主要以磷虾和其他浮游性动物为食,有时也捕食其他鱼类,而底栖动物则以悬浮颗粒和沉积物为食,这些悬浮颗粒和沉积物中吸附和富集了相对较高含量的污染物,所以 POPs 在底栖鱼类体内的浓度高于中上层鱼类。Georke 等^[16]表明,威德尔海底栖鱼类(如:隆头南极鱼 *Gobionotothen gibberifrons*、头带冰鱼)体内 POPs 浓度在 1987—1996 年 10 年间呈显

著上升趋势,而以磷虾为食的中上层鱼类(如,裘氏鳕头冰鱼)却未显示出显著的变化。

2.3 高层营养级

2.3.1 企鹅 栖息在南极地区的企鹅共有 8 种,它们处于南极食物链的顶端,磷虾、鱼类及甲壳类和软体动物均可成为其食物,但它们最喜食磷虾。由于企鹅分布广泛且为非迁徙物种,因此用于评估南大洋 POPs 的污染趋势,这也使得针对企鹅 POPs 的研究必不可少。

1966 年,Sladen 等^[30]在罗斯岛阿德利企鹅的肝和脂肪样品中检测出 DDT 等有机氯农药,首次揭示了南极环境的有机污染问题。张海生等^[31]、卢冰等^[32]和石超英等^[33]分别对南极菲尔德斯半岛和阿德雷岛企鹅栖息地粪土层和企鹅卵进行了研究,在样品中均检测出传统 OCPs 的存在,且发现有鸟类活动的区域内 POPs 含量更高;冯朝军等^[34]则利用南极阿德雷岛企鹅的头颅、肌肉、骨质和尾臀腺等机体组织对 PCBs 和 OCPs 进行分析,发现相比于企鹅头颅、肌肉和骨质,脂肪和尾臀腺样品中 POPs 含量较高,各样品中 PCBs 含量总体上比 OCPs 高得多。

总的来说,过去 50 余年以来,各国学者对企鹅 POPs 的分析主要集中于阿德利企鹅、帽带企鹅(*Pygoscelis antarctica*)、巴布亚企鹅(*Pygoscelis papua*)及帝企鹅(*Aptenodytes forsteri*) 4 种,其中对阿德利企鹅^[16-17, 20-21, 35-47]的研究最多,这可能与它们的生存环境及生态行为密不可分。因此,对阿德利企鹅的研究能够揭示某段时间该企鹅体内 POPs 含量的变化。其次是巴布亚企鹅^[35, 37-39, 46]和帽带企鹅^[35, 37-39, 45-47]。相对于其他 3 种,关于帝企鹅^[36, 40]的分析较少。各国学者通过对企鹅的卵、血液、粪便(含粪土地层)、肌肉及肝脏等进行分析,已证实 POPs 分布于企鹅身体的各个部位,尤其是 Corsolini 等^[48]通过对企鹅卵的分析证实了 POPs 可通过母体向幼体传输。

2.3.2 飞鸟 南极海洋、淡水和陆地生态系统之间最重要的联系为海鸟。大体可分为信天翁类、海燕类和海鸥类 3 大类。磷虾为其主要的食物来源,但飞鸟有时也会以乌贼和鱼类为食。飞鸟在南大洋海洋生态系统中有着不可或缺的作用。南极鸟类中,除了企鹅外,其他鸟类均为迁徙物种,如雪海燕(*Pagodro manivea*)、南极贼鸥等是在南极各地迁徙的候鸟,因季节变化甚至迁徙至亚南极地区^[49-50]。在这两种情况下,对这些物种开展研究可在一定程度上反映南极生态系统的整体状况。

Risebrough 等^[3]曾于 1976 年首次记录了南极鸟类体内的 PCBs,并注意到在其体内大部分的残留物由五氯代 PCBs 组成,其经脂肪含量校正浓度范围在 $0.0003 \sim 0.0012 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。迄今为止,大部分学者以鸟类肌肉、肝脏、血液和鸟蛋等为样本,包括海燕类、信天翁类及海鸥类在内的 21 种海鸟^[17, 20, 31, 35, 39-41, 43, 51-54]体内均检测到以 OCPs 为代表的传统 POPs 及新型污染物(如 PFOS 等)的存在。Corsolini 等^[48]也证明了飞鸟也和企鹅一样,会将母体的污染物传给子代。在所有鸟类中,相比于其他海鸟,海鸥类受到较多的关注,这可能与其迁徙特性相关。我国关于南极飞鸟 POPs 的研究较为有限,仅叶新荣等^[51]及杨丹等^[54]对南极飞鸟卵及粪土层 POPs 进行了研究,发现不同海鸟粪土层中 POPs 分布呈现不均匀性。其原因可能与采样点地理环境、海鸟食性、POPs 的积累量及粪便新鲜程度等有关。

需要注意的是,大多数鸟类样本采集于南极夏季,这可能与鸟类生活习性和南极的气候因素密切相关。飞鸟无规律地飞行和停留,导致采样点并不仅仅集中于南极。虽然对南极飞鸟研究较多,但并未针对某一种飞鸟进行长期观测及采样分析,因此现有研究尚未最终证明南极局部地区 POPs 的增加代表着迁徙鸟类由低纬度地区迁徙,或是对已在高纬度环境中存在的污染物进行重新分布。此外,海鸟寿命往往较长,占据较高的营养位置,这使得它们更容易吸收并富集 POPs,且显著贡献于其频繁活动环境 POPs 水平变化。因此,海鸟被认为是大洋和极地环境污染的有效指标^[38]。尽管研究显示,长寿的生物体对污染非常敏感^[55],但关于年龄对污染物水平影响的数据较少。因此,目前还不清楚海鸟是否会随着年龄的增长而积累 POPs。

2.3.3 海豹 南极地区栖息着 6 种海豹,其中食蟹海豹、威德尔海豹(*Leptonychotes weddellii*)、豹海豹和罗斯海豹(*Ommatophoca rossii*)为南极特有种。生活区域遍布南极大陆沿岸、浮冰区和某些岛屿周围海域。它们主要捕食海洋浮游生物及鱼类,但并不像海鸟等具有代表性,这是因为相比于迁徙鸟类,海豹仅在南大洋和南极沿岸度过它们的整个生命周期,几乎无法从其他地区获得 POPs 的输入。但由于海豹活动范围涉及海洋和大陆,所以相对于整个南极大陆来说,开展海豹 POPs 研究极有必要。最早关注南极海豹体内 POPs 的研究要追溯到 1983 年^[56],之后有许多学者对上述 4 种南极特有海豹进行了调查^[16-17, 31, 42, 45, 56-57]。目前关于海豹 POPs 研

究的调查区域分布于乔治王岛、象岛及威德尔海等大西洋扇区,主要集中于海豹的皮肤、肌肉、肝脏等部位和活动区粪土。张海生等^[31]于 2006 年对威德尔海豹的粪土层进行了初步的分析,发现与海鸟栖息地粪土层相比,海豹粪土中的 POPs 含量略低。这种结果的产生可能与 POPs 的吸附性差以及海豹脂肪厚致 POPs 易积累有关。在南极海豹栖息地粪土层中检出 POPs 也是全球有机污染的又一新的证据。值得关注的是,Brault 等^[58]于 2013 年在南极海豹的乳汁中也检测出了 POPs,这证实了 POPs 可以通过乳汁传递给子代。

2.3.4 鲸类 POPs 在海洋哺乳动物体内的累积取决于包括新陈代谢在内的诸多因素。虽然鲸类生活在海洋中,但与其他哺乳动物一样,鲸类靠肺呼吸。呼吸时,存留于大气中的 POPs 易被鲸类吸入,并在其体内累积。又因其体型庞大,会进食不同营养级的生物,所以 POPs 更容易富集到体内。此外,在鲸类哺乳过程中,所有亲脂物质(包括污染物)均向幼兽转移,这主要是由母乳中脂肪含量增加导致的^[45, 59]。由于哺乳动物在海洋环境的营养链中所处的位置,寿命相对较长,对能量的需求较高,鲸类物种可以作为一种指示(参考)物种,用于检测污染物在生物体内积累的有害影响。但因为鲸类样品较难取得,所以相对于其他生物,目前关于鲸类 POPs 的研究极为有限。

Krahn 等^[60]对虎鲸(*Orcinus orca*)体内的 POPs 进行了分析,发现 PCBs、OCPs、PBDEs 等 POPs 存在于其肌肉组织中。Aono 等^[61]对比了南大洋和北太平洋水域长吻鲸(*Balaenoptera acutrostrata*)体内 POPs 情况,结果显示在 1984—1994 年期间,在该鲸种体内发现 PCBs、HCBs、HCHs、DDTs、CHLs 等污染物,且北太平洋长吻鲸脂肪中 DDTs 和 HCBs 浓度呈下降趋势,而南大洋样本中 DDTs 和 HCBs 浓度呈上升趋势。就迁徙生物而言,可能影响南极生物受污染程度的因素包括饵料或繁殖(夏季),以及更多污染地区污染物的暴露(冬季)。与常年驻留在南极的物种和个体相比,在迁移期间暴露在人类活动区域的物种和个体更容易受到污染。

由此可以看出,针对南大洋鲸类 POPs 的研究亟待加强。一方面,鲸类为处于食物链顶端的长距离洄游的大型哺乳动物,所以开展此类生物的 POPs 研究可为全面阐释南极地区 POPs 的来源、分布以及输送机制提供极为重要的数据;另一方面,目前仅针对罗斯海水域少量鲸类开展了 POPs 研究,而对

于人类活动极为密集的斯科舍海,尤其是南极半岛周边水域的鲸类 POPs 研究则较为有限。考虑到近年来该区域鲸类数量呈现增加趋势,开展鲸类 POPs 研究也有助于理解全球气候变化对南大洋生态系统产生的潜在影响。

2.3.5 南大洋各营养级生物 POPs 污染浓度水平
自 1960 年代初以来,针对其他地区 POPs 研究的分析技术也应用于南极地区。在对南极 POPs 的研究中,最初使用的是经典的分析技术,如气相色谱-质谱分析法等。此后,所测定化合物的范围和种类随

时间而扩大,现在大多采用高效气相色谱-质谱联用分析方法,精确度得到了极大的增加(表 1)。目前,南极环境污染物水平的研究是科学家们十分关注的问题。

综上所述可以看出,包括有机氯农药、工业化学品及工业副产品在内的三大类持久性有机污染物在南极海洋生物体内均已检出。根据采样时间看,大致可以分为 3 个时期:1990 年代之前,这段时期虽然时间较长,但由于受到各种条件的限制,此时期的研究较少。其次是 1990—1999 年,这段时期虽时间较

表 1 至 2018 年年底南极海洋生物持久性有机污染物研究历史沿革
Table 1 Historical calendar pertaining to the study about persistent organic pollutants in Antarctic marine life up to the end of 2018

年份 Year	分析物 Analyte	研究对象 Subject of study	分析技术 Analytic technique	文献 Reference
1983	PCBs、DDTs	鱼类组织	气相色谱-质谱分析法	[22]
		海豹脂肪、肌肉、肝脏等		[56]
1992	HCBs、DDTs、PCBs	鱼类组织	气相色谱-电子捕获检测器	[28]
1996	PCBs、DDTs、HCHs、狄氏剂(Dieldrin)	企鹅机体组织	气相色谱分析法	[47]
1997	HCHs、DDTs、PCBs	企鹅和贼鸥卵	气相色谱-电子捕获检测器	[41]
	PCBs、DDTs、CHLs、HCHs、HCB	南极小须鲸胃含物	气相色谱-电子捕获检测器	[61]
2002	PCDDs、PCDD/DFs、PCBs	南极贼鸥和阿德利企鹅蛋、威德尔海豹肝脏、鱼类组织、磷虾	高分辨气相色谱-高分辨质谱仪	[17]
	HCB、DDTs、PCBs	鱼类组织、磷虾	气相色谱-电子捕获检测器	[18]
2003	PCBs、HCBs、DDTs	阿德利企鹅胃含物、鱼类组织、磷虾	气相色谱-质谱分析法	[21]
2004	PCBs、HCBs、DDTs、灭蚊灵(Mirex)	鱼类组织	气相色谱-质谱分析法	[26]
	PCBs、HCBs、DDTs、Mirex	磷虾、鱼类组织、头足类、威德尔海豹和象海豹脂肪和肌肉、阿德利企鹅尾脂腺油		[16]
2005	PCBs、OCPs	海鸟卵	气相色谱-电子捕获检测器	[32]
2006	PCB、DDT、HCH、PFOS、PFOA	海鸟及海豹栖息地粪土层	气相色谱-电子捕获检测器	[31]
	PCBs、DDTs、HCH、Mirex	海鸟肝脏和卵、象海豹及贼鸥血液	高效液相色谱-电喷雾质谱仪	[42]
		南极贼鸥血液	气相色谱-电子捕获检测器	[53]
2007	PBDEs、PCDDs、PCDFs、PCBs	企鹅血液	高效气相色谱-电子捕获检测器	[46]
2008	HCH、HCBs、DDTs、PCBs、PAHs、Dieldrin	海鸟脂肪组织	气相色谱与质谱相耦合	[39]
	DDTs	阿德利企鹅的脂肪和卵	气相色谱-负化学电离质谱	[44]
	PCBs、DDTs、HCH	鲸类脂肪和表皮组织、鱼类组织	气相色谱-质谱分析法	[60]
2009	PBDEs	鱼类整体	气相色谱仪-电子捕获负电离源	[27]
	PCBs、OCPs、PCDD/Fs	南极软毛海豹肝脏和肌肉、企鹅卵	气相色谱-质谱分析法	[45]
2010	PCBs、OCPs	海鸟机体组织、卵、粪土层	气相色谱仪-电子捕获检测器	[34]
2011	PCBs、DDTs、HCHs、HCBs	海鸟卵	高效气相色谱-电子捕获检测器	[40]
	PCBs、DDTs、HCBs	海鸟卵及脂肪	气相色谱-质谱分析法	[43]
2012	PCBs、PBDEs、DDTs	海豹机体组织	气相色谱仪-电子捕获检测器	[69]
	PCBs、PBDEs、DDTs	威德尔海豹肌肉和脂肪	气相色谱仪-电子捕获负电离源	[59]
2014	PCBs、DDTs、HCH、PBDEs	鱼类组织	气相色谱仪-电子捕获负电离源	[23]
2015	PBDEs、HCBs、OCs	海鸟卵和胚胎	气相色谱-质谱分析法	[52]
2016	PCBs、PBDEs、HCBs、HCH、DDTs	鱼机体组织	气相色谱-高分辨质谱仪	[25]
	HCB、DDTs、PCBs、PBDEs	海鸟卵	高分辨气相色谱与低分辨质谱联用	[35]
	PCDD/Fs、PCBs、PBDD/Fs、PBBs、PBDEs	企鹅脂肪	高分辨气相色谱与高分辨质谱联用	[36]
	PCBs	企鹅粪便	气相色谱仪-电子捕获检测器	[37]
	HCBs、PCBs、PAHs	企鹅脂肪	气相色谱仪-电子捕获检测器	[38]
2017	PBDEs、PCBs、PCDD/Fs	磷虾	气相色谱-高分辨质谱法	[19]
2018	PCBs、PBDEs、OCPs	鱼类肌肉	气相色谱-高分辨质谱法	[24]

短,但在研究分析方面是一个比较丰富的时期。如 DDT 在 1874 年被合成,在 1939 年发现具有杀虫作用,随后被广泛应用。但在 1960 年代,科学家们就发现 DDT 难降解并易富集于脂肪,对生物有一定程度的影响,甚至处于南极地区的生物也未能幸免。所以自 1970 年代起,美国、日本等发达国家已停止生产和使用 DDTs 和 HCHs,而发展中国家仍在使用,这也导致该时期所采集的生物样本中对 POPs 的分析仍以 DDTs、HCBs、PCBs 和 PAHs 等几种污染物为主,但浓度范围不尽相同。最后一个时期为 2000 年至现在,此时期虽然部分国家已经宣布禁止使用,但仍未全面禁止。此外,因社会生产需要,DDT 因具有医疗效用而被重新启用,甚至也相应地生产出不同类型的 POPs,这也导致《斯德哥尔摩公约》中受控 POPs 的名单在不断更新^[62]。因此,除了上述污染物外,对生物样本的分析还增加了 PCDDs、PeCBs、PBDEs、PCDFs 等污染物,零星的研究还涉及鉴定与测定环境样品中的化合物,如 CHL、PFOs、二噁英等。二噁英和呋喃是目前已知的毒性最大的有机氯化物。这说明有机污染物的种类和数量在不断增多,同时也证明了其远距离传输的特性以及生物蓄积性。从空间上看,主要的研究区域为罗斯海,其次是南设得兰群岛,之后为威德尔海。研究的范围因研究地点和样品及分析物的类型而有所不同,对生物和非生物样品中污染物浓度的测定并不系统,这使其浓度趋势的对比非常困难,增加了对 POPs 生物累积效应的评估难度。

3 营养级传递及生态风险评估

南大洋海洋环境中检出众多 POPs,但其在食物链中的传递方式各不相同。如 *p,p'*-DDT 是工业 DDTs 的主要成分,不溶于水,易溶于脂肪,在生物体内通过脱氯作用转化为 DDD 和 DDE,且 DDE 为鱼类主要代谢物。DDT、DDD 和 DDE 极易在生物脂肪组织内富集,而南大洋鱼类受温度影响而致体内脂肪含量较高,更利于 POPs 富集。PCBs 则是由一系列的若干氯原子取代的联苯化合物,虽与脂肪的亲合力存在差异,但其溶于生物体脂肪中的能力整体较强,同时也在生物体内经历被代谢的过程。南极生物样品中以高氯代为主,这可能归因于低氯代优先被降解,而高氯代物则相对稳定。此外,PBDEs 主要通过氧化还原途径转化为毒性更高的单体。由于各种海洋生物之间存在捕食与被捕食的关系,由此造成高营养级生物体内的 POPs 积累多通过食物

链加强而致,以此类推,鱼类及海洋哺乳动物也如此。但对于上述的转化机制仍需进一步研究。

POPs 在食物网中的富集需要考虑其所处营养级位置和食物链的长度,最明显的则是 POPs 的生物放大作用。Kumar 等^[17]研究表明,类二噁英类多氯联苯在南极特拉诺瓦湾生物体内呈现明显的随营养级放大的趋势,其经脂肪含量校正的生物体内平均浓度为:南极贼鸥($1440 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) >> 企鹅卵($30 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > 海豹肝脏($57 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > 鱼类($6.20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > 南极磷虾($0.90 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$);虽然多氯代二苯并-对-二噁英和多氯代二苯并呋喃(PCDD/PCDFs)在南极低营养级生物的放大趋势不明显,但仍在南极贼鸥卵中检测出较高的浓度,其经脂肪含量校正的生物体内浓度为:威德尔海豹肝脏($8.90 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) < 鱼类($11.00 \sim 17.00 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) < 磷虾($27.00 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) < 企鹅卵($23.00 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) < 南极贼鸥卵($181.00 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$) (表 2);Georke 等^[63]对威德尔海浮游食物链的 OCPs 和 PCBs 研究表明,正辛醇-水分配系数($\log K_{ow}$) 大于 5 的 POPs 由磷虾至鱼类均呈现生物放大的趋势,且除 HCB 外,海豹体内其他 POPs 浓度相对磷虾增加了 30~160 倍。通常认为,脂质含量增加也是营养级升高导致 POPs 生物富集增大的原因,但并不适用于所有生物。另有研究显示,单位脂质 POPs 含量与营养级之间仍存在非常显著的正相关关系,但二者相对贡献大小仍然较难评估^[64],尤其是并非所有的 POPs 均会在高营养级生物中富集。Nakata 等^[65]和 Wan 等^[66]分别对远离南极的日本有明海和中国渤海生物中 PAHs 进行了研究,结果均表明,PAHs 浓度随着营养级的升高而逐渐降低,他们将这个归因于高营养级生物对 PAHs 较低的同化吸收率和较高的代谢转化效率,并基于 PAHs 的生物可利用性推测其在南极食物链顶端也不会富集,但目前仍缺乏现场数据支持这个观点。季节变化也会使水生生态系统发生规律性变化,其中南大洋的陆地-海洋-冰架的作用不可忽视,季节的变化会影响各营养级生物体 POPs 的含量。由于南大洋地理位置的特殊性及条件的复杂性,目前仍缺少对某一食物链进行系统研究的相关数据。

POPs 可对生物的免疫系统产生影响,从而降低其抵抗病毒的能力。Brouwer 等^[67]发现,PCBs 可造成海豹体内维生素 A 和甲状腺激素的缺乏,而使它们更容易受到细菌感染。此外,哺乳动物乳汁和卵中 POPs 的检测结果显示,生物体内蓄积的 POPs 可通过胎盘和哺乳传递给子代,导致死胎或畸形,进而

Table 2 Summary on studies of main persistent organic pollutants in Antarctic marine life

样本类型 Type of sample	样本 Sample	POPs 均值或浓度范围(如有 ±标准差)						单位 Unit	文献 Reference
		Range or average concentrations of POPs (± standard deviation , if available)							
		^a PCBs	HCBs	^b DDTs	^c PBDEs	^d HCH	PAHs		
浮游植物 Phytoplankton	—	2.67±0.86~ 14.07±12.72	1.64±2.40~ 4.34±4.34	—	—	0.16±0.17~ 1.81±2.11	—	ng • g ⁻¹ DW	[68] [69]
		2.90±1.76	—	—	0.45±0.38~ 1.24±1.65	—	—	—	—
浮游动物 Zooplankton	南极大磷虾 <i>Euphausia superba</i>	146.9~ 166.2	—	31.1~44.4	—	141.3~ 164.3	—	pg • g ⁻¹ WW	[70]
		<1.00	0.30	0.094	—	0.028	—	ng • g ⁻¹ WW	[61]
		85.27~282.29	0.20~0.60	0.22~2.30	—	—	—	ng • g ⁻¹ WW	[18]
		—	0.23±0.01	0.01~0.03	—	0.28±0.04	—	—	[71]
		—	0.01~0.06	—	—	0.01~0.32	—	—	[72]
		1.9	0.2	<0.1	—	—	—	—	[48]
		4.66~13.6	<LOD~0.06	0.05~0.79	—	—	—	—	[73]
		367±53.5	—	—	—	—	—	pg • g ⁻¹ DW	[19]
鱼类 Fishes	博氏南冰鱧 <i>Pagothenia borchgrevinki</i> 、伯氏肩孔南极鱼 <i>Trematomus bernacchii</i> 、哈氏固南极鱼 <i>Trematomus hansonii</i> 、纽氏带齿南极鱼 <i>Trematomus newnesi</i>	0.08~0.77	—	0.03~1.90	—	—	—	μg • g ⁻¹ WW	[22]
	纽氏带齿南极鱼 <i>Trematomus newnesi</i> 、独角雪冰鱼 <i>Chionodracon hamatus</i> 、博氏南冰鱧 <i>Pagothenia borchgrevinki</i> 、矮鳍肩孔南极鱼 <i>Trematomus centronotus</i> 、天鹅龙鱧 <i>Cygnodracon mausoni</i> 、真鳞肩孔南极鱼 <i>Trematomus eulepidotes</i>	2.80~201.80	0.17~0.61	0.27~49.20	—	—	—	ng • g ⁻¹ DW	[28]
	侧纹南极鱼肌肉 (幼) <i>Pleuragramma antarcticum</i> (young)	5.09±0.15	2.46±2.24	—	—	—	—	ng • g ⁻¹ WW	[21]
	侧纹南极鱼肌肉 (成) <i>Pleuragramma antarcticum</i> (adult)	3.51±3.03	4.85±5.49	—	—	—	—	—	—
	裘氏鳕头冰鱼 <i>Champscephalus gunnari</i>	—	—	—	0.44±0.10	—	—	ng • g ⁻¹ WW	[27]
	独角雪冰鱼 <i>Chionodracon hamatus</i>	—	—	—	0.20±0.04	—	—	—	—
	真鳞肩孔南极鱼 <i>Trematomus eulepidotes</i>	—	—	—	0.14±0.05	—	—	—	—
	尼氏裸灯 <i>Gymnoscopelus nicholsi</i>	—	—	—	0.089±0.015	—	—	—	—
	犬牙南极鱼 <i>Dissostichus eleginoides</i>	20	46	41	—	—	—	ng • g ⁻¹ LW	[60]
	纽氏带齿南极鱼 <i>Trematomus newnesi</i>	25~160	18~39	5.9~39.0	—	—	—	—	—
	博氏南冰鱧 <i>Pagothenia borchgrevinki</i>	52~3400	22~58	26~130	—	—	—	—	—
	侧纹南极鱼 <i>Pleuragramma antarcticum</i>	42±30	20±6	—	—	—	—	—	—
	独角雪冰鱼 <i>Chionodracon hamatus</i>	11.00±0.78	7.90±0.94	12.00±0.96	13.00±2.4	0.93±0.45	—	—	[24]
	裘氏鳕头冰鱼 <i>Champscephalus gunnari</i>	20.04±4.27	3.82±0.55	7.14±1.00	4.08±0.54	—	—	—	—
	头带冰鱼 <i>Chaenocephalus aceratus</i>	21.91±4.98	6.22±0.85	19.45±8.14	5.01±0.82	—	—	—	[25]
海鸟类 Seabirds	帽带企鹅 <i>Pygoscelis antarctica</i>	0.63~4.27	—	—	—	—	—	pg • g ⁻¹ DW	[70]
	雪海燕 <i>Pagodroma manivea</i>	600	—	—	—	—	—	—	—
	企鹅、羽毛	105.8~113.6	—	30.8~35.7	—	103.6~108.7	—	—	—
	阿德利企鹅卵 <i>Pygoscelis adeliae</i>	18.7~110.6	12.5~57.2	12.1~97.4	—	—	—	ng • g ⁻¹ DW	—

续表 2
Table 2 Continued

样本类型 Type of sample	样本 Sample	POPs 均值或浓度范围(如有 ±标准差) Range or average concentrations of POPs (± standard deviation , if available)						单位 Unit	文献 Reference
		^a PCBs	HCBs	^b DDTs	^c PBDEs	^d HCH	PAHs		
哺乳动物 Marine mammals	阿德利企鹅肝脏 <i>Pygoscelis adeliae</i>	618±506	15.9±3.9	24.3±12.8	—	—	—	ng • g ⁻¹ WW	[47]
	南极贼鸥肝脏 <i>Catharacta maccormicki</i>	2546±1675	49.6±26.0	263.4±209.2	—	—	—		
	巴布亚企鹅脂肪组织 <i>Pygoscelis papua</i>	43.2~1583.6	42.3~1159.7	30.8~972.3	—	4.0~24.9	—		
	阿德利企鹅脂肪组织 <i>Pygoscelis adeliae</i>	—	—	—	—	—	—		
	阿德利企鹅卵、贼鸥卵 <i>Pygoscelis adeliae</i>	3.30、139.00	—	—	—	—	—	ng • g ⁻¹ WW	[17]
	阿德利企鹅胃含物 <i>Pygoscelis adeliae</i>	4.70±9.36	1.10±0.80	—	—	—	—	ng • g ⁻¹ WW	[21]
	南极贼鸥卵 <i>Catharacta antarctica</i>	90.2~162.0	6.5~13.5	56.6~124.9	—	0.8~1.5	—	ng • g ⁻¹ DW	[32]
	灰贼鸥卵 <i>Catharacta maccormicki</i>	0.4~0.9	8.5~10.2	6.4~10.3	—	0.1~0.4	—		
	雪海燕卵 <i>Pagodro manivea</i>	292.1~515.5	18.8~70.5	145.9~304.4	—	<2.0	—	—	—
	阿德利企鹅卵 <i>Pygoscelis adeliae</i>	57.3±30.4	152.0±25.3	77.1±24.5	0.05±0.11	—	—	ng • g ⁻¹ LW	[35]
	巴布亚企鹅卵 <i>Pygoscelis papua</i>	44.41±23.33	142±20.7	65.1±31.3	0.13±0.5	—	—	—	
	帽带企鹅卵 <i>Pygoscelis antarctica</i>	79.3±40.0	118.0±34.7	140.0±79.2	0.52±1.80	—	—	—	—
	阿德利企鹅卵 <i>Pygoscelis adeliae</i>	12±4	7.63±1.80	23±10	—	—	—	ng • g ⁻¹ WW	[45]
	巴布亚企鹅卵 <i>Pygoscelis papua</i>	5±3	3.7±3.5	15±9	—	—	—	—	
	帽带企鹅卵 <i>Pygoscelis antarctica</i>	6±4	3.8±3.7	17±15	—	—	—	—	—
	阿德利企鹅血液 <i>Pygoscelis adeliae</i>	9.8±3.8	6.7±6.1	8.2±3.3	291±477	—	—	ng • g ⁻¹ WW	[46]
	巴布亚企鹅血液 <i>Pygoscelis papua</i>	3.4±1.6	2.7±1.4	4.0±3.1	117±108	—	—	—	
	帽带企鹅血液 <i>Pygoscelis antarctica</i>	4.5±2.4	3.6±1.9	6.8±4.2	108±105	—	—	—	—
	南极贼鸥血液 <i>Catharacta maccormicki</i>	9.0±0.6	7.2±0.3	6.8±0.5	—	—	—	ng • g ⁻¹ WW	[53]
	阿德利企鹅卵 <i>Pygoscelis adeliae</i>	21.99±25.58	4.7±4.1	—	—	—	—	ng • g ⁻¹ WW	
	帝企鹅卵 <i>Aptenodytes forsteri</i>	4.34±2.15	2.88±2.45	—	—	—	—	—	—
	雪海燕卵 <i>Pagodro manivea</i>	19.57±3.87	13.72±2.85	—	—	0.25±0.2	—	—	—
	威德尔海豹脂肪 <i>Leptonychotes weddellii</i>	37.0~38.4	—	150~186	—	—	—	ng • g ⁻¹ FW	[56]
	南极小须鲸 <i>Balaenoptera bonaerensis</i>	37.0~38.4	9~130	110~180	—	1.8~3.7	—	ng • g ⁻¹ WW	
	威德尔海豹肝脏 <i>Leptonychotes weddellii</i>	2.90	—	—	—	—	—	ng • g ⁻¹ WW	[17]
	威德尔海豹粪土层 <i>Leptonychotes weddellii</i>	1.07	—	0.50	—	0.34	—	ng • g ⁻¹ WW	
	虎鲸(脂肪) <i>Orcinus orca</i>	600±430~1600±1100	440±260~740±330	1200±610~4300±2900	4.1±11.0 12±28	—	—	ng • g ⁻¹ LW	[60]
	威德尔海豹 <i>Leptonychotes weddellii</i>	300.00	5.77	131.00	—	2.59	—	ng • g ⁻¹ LW	
	象海豹 <i>Mirounga leonina</i>	73.90	7.48	98.70	—	1.41	—	—	—
	食蟹海豹 <i>Lobodon carcinophagu</i>	154	7.23	14.30	—	0.22	—	—	—

a) PCBs: penta-CB: 99 , 101 , 105 , 118; hexa-CB: 128 , 138 , 146 , 149 , 151 , 153 , 156; hepta-CB: 170 , 171 , 174 , 177 , 180 , 183 , 187; octa-CB: 194 , 195 , 199; nona-CB: 206; deca-CB: 209; b) DDTs: p *p*'-DDE; o *p*'-DDT; p *p*'-DDD; p *p*'-DDT; c) PBDEs: BDE-47; BDE-99; BDE-100 , 28 , 153 , 154 , 183; d) HCHs: α-HCH; β-HCH; γ-HCH. DW: 干重 Dry weight; WW: 湿重 Wet weight; LW: 脂质重 Lipid weight; FW: 鲜重 Fresh weight. LOD: 检测限 Limit of detection.

导致种群数量减少。虽然相关研究还不完善,但我们仍能确定 POPs,如 PCBs,可以在一定程度上影响南极海洋生物的生长与代谢。PCBs 在生物体内以毒性更高的高氯取代物为主,即使低剂量也可对生物内分泌、免疫力、生殖和神经系统产生强烈干扰和破坏,影响生物的繁殖和生长发育^[75],进而严重破坏生态平衡。现有研究已经证实,PCBs 在极地雌性动物体内积累量少于雄性,这是由于雌性动物会以产卵的方式排出一定量的 PCBs^[76]。又如,上述提到的类二噁英毒性当量在南极贼鸥卵中的当量浓度(均值 $344.00 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$,范围 $220.00 \sim 650.00 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$,脂肪含量)已十分接近引起健康风险的水平。目前,与其他地区相比,南极鱼类的 POPs 水平比北半球鱼类的水平低 1~2 个数量级,而 HCB 浓度与接近平衡的全球 HCB 分布差异不明显^[63]。虽然 POPs 的检出含量较低,但由于全球的再分配,它们在南极的水平将会继续增加。又因其生态系统的脆弱性和食物网的特殊性,它们在南大洋生态系统中的消除将会需要较长的过程,其生态毒性不容忽视,应该加强对其在南大洋毒性的研究,进一步了解 POPs 污染动态趋势。

4 总结与展望

南极地区在全球碳循环中发挥着重要作用,南大洋孕育着大量的磷虾、犬牙鱼等渔业资源和极端微生物资源,而人类活动产生的 POPs 也参与到南极物质循环过程中,并对南极生物种群和生态系统产生影响。与“北极监测与评估计划”(Arctic Monitoring and Assessment Program, AMAP)在北极数十年以上的陆基定点长时间序列 POPs 数据积累相比,南极地区 POPs 的数据积累和系统研究相对匮乏和滞后。由此,开展南极及南大洋海洋生物,乃至整个生态系统的长期规范化观测将有助于监控人类活动产生的 POPs 对南极所带来的影响,而这项工作也有助于保护人类这片最后的“净土”。

现有对南极海洋生态系统 POPs 的研究表明,具有生物蓄积性的污染物可随以浮游植物-磷虾-鱼类及哺乳动物的南极经典食物链进行传递,在高营养级生物中富集并产生一定的生态风险,但考虑到目前相关研究的不足,数据较为零散,且技术手段以及采用的方法等存在着差异,尚无法清晰地阐述其传递机制。

综合上述研究和归纳,针对南极生态系统 POPs 研究,本文认为需要加强以下几个方面:首先,鉴于

通过大气远距离传输和大洋环流运转到南极海域的污染物可能受到一定程度的限制,动物迁徙途径对南极传统和“新型”POPs 的贡献有待于评估;其次,南极地区污染物的迁移转化行为具有特殊性,大气-陆地-海洋-冰架的相互作用不容忽视,目前仍缺乏对 POPs 在南极海洋环境非生物介质-生物介质迁移转化过程的系统探讨,而这是南极 POPs 生态学研究的基础;第三,南极地区蕴藏了大量极端微生物资源和百万年前封存的微生物,传统 POPs 和“新型”痕量有机污染物作为营养来源(碳源、氮源和磷源)的生物可利用性、参与“微食物环”循环以及对上层经典食物网的影响是南极生态系统传统和“新型”痕量有机污染物研究的前沿;第四,低营养级生物是食物网的开端,应注重对低营养级生物体内 POPs 的研究,进而探索不同类型 POPs 在海洋生物体内的转化机制及食物链传递机制;第五,现有研究仅关注某一营养层级或某个具体的生物,而从生态系统角度全面认识 POPs 及其在该系统中的传递与累积尚需加强,这个工作还需要考虑环南极生态系统的时空异质性;最后,在气候变化与人类健康息息相关的大背景下,全球变暖将导致南极冰冻圈中冰川和冰架融化、大量海冰生物濒临灭绝危险、原封闭在冰冻环境中的未知微生物释放,南极海洋生态系统 POPs 的生物地球化学过程响应和生态风险亟需评估。

参考文献

- [1] Bargagli R. Environmental contamination in Antarctic ecosystems. *Science of the Total Environment*, 2008, **400**: 212-226
- [2] Risebrough RW, Rieche P, Peakall DB, et al. Polychlorinated biphenyls in the global ecosystem. *Nature* 1968, **220**: 1098-1102
- [3] Risebrough RW, Walker W, Schmidt TT, et al. Transfer of chlorinated biphenyls to Antarctica. *Nature*, 1976, **264**: 738-739
- [4] 郑明辉. 持久性有机污染物研究进展. 中国科学: 化学, 2013, **43**(3): 7-8 [Zheng M-H. Research progress of persistent organic pollutants. *Science in China: Chemistry*, 2013, **43**(3): 7-8]
- [5] Kucklick JR, Hinckley DA, Bidleman TF. Determination of Henry's law constants for hexachlorocyclohexanes in distilled water and artificial seawater as a function of temperature. *Marine Chemistry*, 1991, **34**: 197-209
- [6] Giesy JP, Kannan K. Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**: 146-152
- [7] Bengtson NS. Persistent organic pollutants in Antarctica: Current and future research priorities. *Journal of Envi-*

- ronmental Monitoring, 2011, **13**: 497–504
- [8] 王东利, 张晓鸣, 刘玉敏. 持久性有机污染物的环境行为及对人体健康的危害. 环境卫生学杂志, 2003, **30**(3): 169–173 [Wang D-L, Zhang X-M, Liu Y-M. Environmental behavior of persistent organic pollutants and their harm to human health. *Environmental Hygiene*, 2003, **30**(3): 169–173]
- [9] Casal P, Casas G, Vila-Costa M, et al. Snow amplification of persistent organic pollutants at coastal Antarctica. *Environmental Science and Technology*, 2019, **53**: 8872–8882
- [10] Galbán-Malagón C, Berrojalbiz N, Ojeda MJ, et al. The oceanic biological pump modulates the atmospheric transport of persistent organic pollutants to the Arctic. *Nature Communications*, 2012, **3**: 862
- [11] SÖdergren A. Uptake and accumulation of ^{14}C DDT by *Chlorella* sp. (Chlorophyceae). *Oikos*, 1968, **19**: 126–138
- [12] Kricher JC, Urey JC, Boylan JM. Bioconcentration of four pure PCB isomers by *Chlorella pyrenoidosa*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1976, **16**: 81–85
- [13] Lederman TC, Rhee GY. Bioconcentration of a hexachlorobiphenyl in great lakes planktonic algae. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1982, **39**: 380–387
- [14] Joiris CR, Overloop, William. PCBs and organochlorine pesticides in phytoplankton and zooplankton in the Indian sector of the Southern ocean. *Antarctic Science*, 1991, **3**: 371–377
- [15] Cai MG, Liu MY, Hong QQ, et al. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater from the Western Pacific to the Southern Ocean (17.5° N to 69.2° S) and their inventories on the Antarctic shelf. *Environmental Science and Technology*, 2016, **50**: 9161–9168
- [16] Goerke H, Weber K, Bornemann H, et al. Increasing levels and biomagnification of persistent organic pollutants (POPs) in Antarctic biota. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **48**: 295–302
- [17] Kumar KS, Kannan K, Corsolini S, et al. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in polar bear, penguin and south polar skua. *Environmental Pollution*, 2002, **119**: 151–161
- [18] Corsolini S, Romeo T, Ademollo N, et al. POPs in key species of marine Antarctic ecosystem. *Microchemical Journal*, 2002, **73**: 187–193
- [19] Galbán-Malagón CJ, Hernán G, Abad E, et al. Persistent organic pollutants in krill from the Bellingshausen, South Scotia, and Weddell Seas. *Science of the Total Environment*, 2017, **610–611**: 1487–1495
- [20] Goutte A, Chevreuil M, Alliot F, et al. Persistent organic pollutants in benthic and pelagic organisms off Adélie Land, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, **77**: 82–89
- [21] Corsolini S, Ademollo N, Romeo T, et al. Persistent organic pollutants in some species of a Ross Sea pelagic trophic web. *Antarctic Science*, 2003, **15**: 95–104
- [22] Subramanian BR, Tanabe S, Hidaka H, et al. DDTs and OCB isomers and congeners in Antarctic fish. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1983, **12**: 621–626
- [23] Lana NB, Berton P, Covaci A, et al. Fingerprint of persistent organic pollutants in tissues of Antarctic notothenioid fish. *Science of the Total Environment*, 2014, **499**: 89–98
- [24] Strobel A, Schmid P, Burkhardt-Holm P, et al. Persistent organic pollutants in red- and white-blooded High-Antarctic notothenioid fish from the remote Weddell Sea. *Chemosphere*, 2018, **193**: 213–222
- [25] Strobel A, Schmid P, Segner H, et al. Persistent organic pollutants in tissues of the white-blooded Antarctic fish *Champsocephalus gunnari* and *Chaenocephalus aceratus*. *Chemosphere*, 2016, **161**: 555–562
- [26] Weber K, Goerke H. Persistent organic pollutants (POPs) in Antarctic fish: Levels, patterns, changes. *Chemosphere*, 2003, **53**: 667–678
- [27] Borghesi N, Corsolini S, Leonards P, et al. Polybrominated diphenyl ether contamination levels in fish from the Antarctic and the Mediterranean Sea. *Chemosphere*, 2009, **77**: 693–698
- [28] Focardi S, Lari L, Marsili L. PCB congeners, DDTs and hexachlorobenzene in Antarctic fish from Terra Nova Bay (Ross Sea). *Antarctic Science*, 1992, **4**: 151–154
- [29] Beltcheva M, Metcheva R, Peneva V, et al. Heavy metals in Antarctic notothenioid fish from south bay, Livingston Island, South Shetlands (Antarctica). *Biological Trace Element Research*, 2011, **141**: 150–158
- [30] Sladen WJL, Menzie CM, Reichel WL. DDT residues in Adelie penguins and a crabeater seal from Antarctica. *Nature*, 1966, **210**: 670–673
- [31] 张海生, 王自磐, 卢冰, 等. 南极大型动物粪土层和蛋卵中有机氯污染物分布特征及生态学意义. 中国科学: 地球科学, 2006, **36**(12): 1111–1121 [Zhang H-S, Wang Z-P, Lu B, et al. Distribution characteristics and ecological significance of organochlorine pollutants in dung and eggs of Antarctic macrofauna. *Science China Earth Sciences*, 2006, **36**(12): 1111–1121]
- [32] 卢冰, 王自磐, 朱纯, 等. 南极食物链顶端海鸟卵中 PCBs 和 OCPs 积累水平及其全球意义. 生态学报, 2005, **25**(9): 2440–2445 [Lu B, Wang Z-P, Zhu C, et al. Accumulation levels of PCBs and OCPs in seabird eggs at the apex of the Antarctic food chain and their global implications. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, **25**(9): 2440–2445]
- [33] 石超英, 孙维萍, 卢冰, 等. 南极企鹅粪土沉积柱样、蛋卵中 OCPs、PCBs 含量分布及其环境意义. 极地研究, 2008, **20**(3): 240–247 [Shi C-Y, Sun W-P, Lu B, et al. Distribution and environmental significance of OCPs and PCBs contents in egg and dung sediment of Antarctic penguins. *Polar Research*, 2008, **20**(3): 240–247]
- [34] 冯朝军, 于培松, 卢冰, 等. 南极阿德雷岛企鹅机体组织、蛋卵和粪土中 PCBs 和 OCPs 的分布. 海洋环境科学, 2010, **29**(3): 308–313 [Feng C-J, Yu P-S, Lu

- B, *et al.* Distribution of PCBs and OCPs in body tissues, eggs and dung of penguins on Adelay Island, Antarctica. *Marine Environmental Science*, 2010, **29** (3): 308–313]
- [35] Mello FV, Roscales J, Guida Y, *et al.* Relationship between legacy, and emerging organic pollutants in Antarctic seabirds and their foraging ecology as shown by delta ^{13}C and delta ^{15}N . *Science of the Total Environment*, 2016, **573**: 1380–1389
- [36] Mwangi JK, Lee WJ, Wang LC, *et al.* Persistent organic pollutants in the Antarctic coastal environment and their bioaccumulation in penguins. *Environmental Pollution*, 2016, **216**: 924–934
- [37] Rudolph I, Chiang G, Galbán-Malagón, *et al.* Persistent organic pollutants and porphyrins biomarkers in penguin faeces from Kopaitic Island and Antarctic Peninsula. *Science of the Total Environment*, 2016, **573**: 1390–1396
- [38] Montone RC, Taniguchi S, Colabuono FI, *et al.* Persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in penguins of the genus *Pygoscelis* in Admiralty Bay: An Antarctic specially managed area. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, **106**: 377–382
- [39] Taniguchi S, Montone RC, Bicego MC, *et al.* Chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the fat tissue of seabirds from King George Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, **58**: 129–133
- [40] Corsolini S, Borghesi N, Ademollo N, *et al.* Chlorinated biphenyls and pesticides in migrating and resident seabirds from East and West Antarctica. *Environment international*, 2011, **37**: 1329–1335
- [41] Court GS, Davis LS, Focardi S, *et al.* Chlorinated hydrocarbons in the tissues of South Polar skuas (*Catharacta maccormicki*) and Adélie penguins (*Pygoscelis adeliae*) from Ross Sea, Antarctica. *Environmental Pollution*, 1997, **97**: 295–301
- [42] Tao L, Kannan K, Kajiwara N, *et al.* Perfluorooctane-sulfonate and related fluorochemicals in albatrosses, elephant seals, penguins, and polar skuas from the Southern Ocean. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**: 7642–7648
- [43] Brink NWVD, Riddle MJ, Heuvel-Greve MVD, *et al.* Contrasting time trends of organic contaminants in Antarctic pelagic and benthic food webs. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, **62**: 128–132
- [44] Geisz HN, Dickhut RM, Cochran MA, *et al.* Melting glaciers: A probable source of DDT to the Antarctic marine ecosystem. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**: 3958–3962
- [45] Schiavone A, Corsolini S, Borghesi N, *et al.* Contamination profiles of selected PCB congeners, chlorinated pesticides, PCDD/Fs in Antarctic fur seal pups and penguin eggs. *Chemosphere*, 2009, **76**: 264–269
- [46] Corsolini S, Borghesi N, Schiamone A, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated dibenzo-dioxins, -furans, and -biphenyls in three species of Antarctic penguins. *Environmental Science and Pollution Research*, 2007, **14**: 421–429
- [47] Inomata ONK, Montone RC, Lara WH, *et al.* Tissue distribution of organochlorine residues—PCBs and pesticides—in Antarctic penguins. *Antarctic Science*, 1996, **8**: 253–255
- [48] Corsolini S, Kannan K, Imagawa T, *et al.* Polychloronaphthalenes and other dioxin-like compounds in Arctic and Antarctic marine food webs. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**: 3490–3496
- [49] 颜文. 南极飞禽——海鸟. 科学中国, 2007(12): 40–41 [Yan W. Antarctic birds: Seabirds. *Science China*, 2007(12): 40–41]
- [50] 王艳荣. 振翼翱翔的南极鸟. 农村青少年科学探究, 2007(8): 45 [Wang Y-R. Flying Antarctic bird. *Rural Youth Scientific Inquiry*, 2007(8): 45]
- [51] 叶新荣, 陈立红, 张荣保, 等. 南极海鸟栖息地粪土层中持久性有机氯污染物的气相色谱测定方法及环境意义. 2013 中国环境科学学会学术年会, 昆明, 2013 [Ye X-R, Chen L-H, Zhang R-B, *et al.* Determination of persistent organochlorine pollutants in the dung layer of Antarctic seabird habitat by gas chromatography and its environmental significance. 2013 Annual Meeting of Chinese Society for Environmental Science, Kunming, 2013]
- [52] Colabuono FI, Taniguchi S, Petry MV. Organochlorine contaminants and polybrominated diphenyl ethers in eggs and embryos of Antarctic birds. *Antarctic Science*, 2015, **27**: 366–361
- [53] Bustnes JO, Tveraa T, Henden JA, *et al.* Organochlorines in Antarctic and Arctic avian top predators: A comparison between the south polar skua and two species of northern hemisphere gulls. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**: 2826–2831
- [54] 杨丹, 卢冰, 潘建明. 南极企鹅粪土地层、机体组织与卵中 POPs 含量分布及其生态环境意义. 环境科学研究, 2009, **22**(4): 427–433 [Yang D, Lu B, Pan J-M. Distribution of POPs in dung formation, body tissues and eggs of Antarctic penguins and its eco-environmental significance. *Environmental Science Research*, 2009, **22**(4): 427–433]
- [55] Tartu S, Angelier F, Wingfield JC, *et al.* Corticosterone, prolactin and egg neglect behavior in relation to mercury and legacy POPs in a long-lived Antarctic bird. *Science of the Total Environment*, 2015, **505**: 180–188
- [56] Hidaka H, Tanabe S, Tatsukawa R. DDT compounds and PCB isomers and congeners in weddell seals and their fate in the Antarctic marine ecosystem. *Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan*, 1983, **47**: 2009–2017
- [57] Mcclurg TP. Trace metals and chlorinated hydrocarbons in ross seals from Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 1984, **15**: 384–389
- [58] Brault EK, Goebel ME, Geisz HN, *et al.* Inter-annual variation of persistent organic pollutants (POPs) in an Antarctic top predator *Arctocephalus gazella*. *Environmental Science and Technology*, 2013, **47**: 12744–

- 12752
- [59] Trumble SJ, Robinson EM, Noren SR, *et al.* Assessment of legacy and emerging persistent organic pollutants in Weddell seal tissue (*Leptonychotes weddellii*) near McMurdo Sound, Antarctica. *Science of the Total Environment*, 2012, **439**: 275–283
- [60] Krahn MM, Pitman RL, Burrows DG, *et al.* Use of chemical tracers to assess diet and persistent organic pollutants in Antarctic type C killer whales. *Marine Mammal Science*, 2008, **24**: 643–663
- [61] Aono S, Tanabe S, Fujise Y, *et al.* Persistent organochlorines in minke whale (*Balaenoptera acutorostrata*) and their prey species from the Antarctic and the North Pacific. *Environmental Pollution*, 1997, **98**: 81–89
- [62] 武丽辉, 张文君. 《斯德哥尔摩公约》受控化学品家族再添新丁. 农药科学与管理, 2017, **38**(10): 17–20 [Wu L-H, Zhang W-J. New addition to the family of controlled chemicals under the Stockholm Convention. *Science and Management of Pesticides*, 2017, **38**(10): 17–20]
- [63] Gerofke A, Kömp P, McLachlan MS. Bioconcentration of persistent organic pollutants in four species of marine phytoplankton. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, **24**: 2908–2917
- [64] Kidd KA, Bootsma HA, Hesslein RH, *et al.* Biomagnification of DDT through the benthic and pelagic food webs of Lake Malawi, East Africa: Importance of trophic level and carbon source. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**: 14–20
- [65] Nakata H, Sakai Y, Miyawaki T, *et al.* Bioaccumulation and toxic potencies of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in tidal flat and coastal ecosystems of the Ariake Sea, Japan. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**: 3513–3521
- [66] Wan Y, Jin X, Hu J, *et al.* Trophic dilution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a marine food web from Bohai Bay, North China. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**: 3109–3114
- [67] Brouwer A, Reijnders PJH, Koeman JH. Polychlorinated biphenyl (PCB)-contaminated fish induces vitamin A and thyroid hormone deficiency in common seal (*Phoca vitulina*). *Aquatic Toxicology*, 1989, **15**: 99–105
- [68] Galbán-Malagón CJ, Del Vento S, Berrojalbiz N, *et al.* Polychlorinated biphenyls, hexachlorocyclohexanes and hexachlorobenzene in seawater and phytoplankton from the southern ocean (Weddell, South Scotia, and Bellingshausen Seas). *Environmental Science and Technology*, 2013, **47**: 5578–5587
- [69] Chiuchiolo AL, Dickhut RM, Cochran MA, *et al.* Persistent organic pollutants at the base of the Antarctic marine food web. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**: 3551–3557
- [70] Gupta RS, Sarkar A, Kureishey TW. PCBs and organochlorine pesticides in krill, birds and water from Antarctica. *Deep Sea Research Part II Topical Studies in Oceanography*, 1996, **43**: 119–126
- [71] Corsolini S, Covaci A, Ademollo N, *et al.* Occurrence of organochlorine pesticides (OCPs) and their enantiomeric signatures, and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Adélie penguin food web, Antarctica. *Environmental Pollution*, 2006, **140**: 371–382
- [72] Cincinelli AMT, Del BM, Lepri L, *et al.* Organochlorine pesticide air-water exchange and bioconcentration in krill in the Ross Sea. *Environmental pollution* (Barking, Essex: 1987), 2009, **157**: 2153–2158
- [73] Cipro CVZ, Taniguchi S, Montone RC. Occurrence of organochlorine compounds in *Euphausia superba* and unhatched eggs of *Pygoscelis* genus penguins from Admiralty Bay (King George Island, Antarctica) and estimation of biomagnification factors. *Chemosphere*, 2010, **78**: 767–771
- [74] Cipro CVZ, Bustamante P, Taniguchi S, *et al.* Persistent organic pollutants and stable isotopes in pinnipeds from King George Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, **64**: 2650–2655
- [75] Campfens J, Mackay D. Fugacity-based model of PCB bioaccumulation in complex aquatic food webs. *Environmental Science and Technology*, 1997, **31**: 577–583
- [76] Smith RFAG. Trends in organochlorine residue concentrations in ringed seal (*Phoca hispida*) from Holman, Northwest Territories, 1972–91. *Arctic*, 1998, **51**: 253–261

作者简介 李莹莹, 女, 1995年生, 硕士研究生. 主要从事海洋生物学研究. E-mail: li-yingy@qq.com

责任编辑 肖红

李莹莹, 马玉欣, 朱国平. 南极海洋生物持久性有机污染物: 水平、传递与风险评价. 应用生态学报, 2021, **32**(2): 750–762
Li Y-Y, Ma Y-X, Zhu G-P. Persistent organic pollution in Antarctic marine biota: Level, transport and risk assessment. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2021, **32**(2): 750–762