

郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 等. 2011. 太湖梅梁湾、贡湖湾和胥口湾水体 PAHs 的生态风险评价[J]. 环境科学学报, 31(12): 2804–2813

Guo G H, Wu F C, He H P, et al. 2011. Ecological risk assessment of PAHs in the Meiliang Bay, Gonghu Bay, and Xukou Bay of Taihu Lake [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(12): 2804–2813

太湖梅梁湾、贡湖湾和胥口湾水体 PAHs 的生态风险评价

郭广慧^{1, 2, 3}, 吴丰昌^{3, *}, 何宏平¹, 张瑞卿^{1, 2, 3}, 冯承莲³, 李会仙³, 廖海清³, 赵晓丽³

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

3. 中国环境科学研究院 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

收稿日期: 2011-02-16

修回日期: 2011-04-22

录用日期: 2011-04-26

摘要: 基于太湖梅梁湾、贡湖湾和胥口湾水体 Σ PAH₈ 的等效浓度和 Σ PAH₈ 对水生生物的无观察效应浓度 (NOECs), 分别采用商值法、概率密度函数重叠面积法、安全阈值法和商值概率分布法评价水体 Σ PAH₈ 对水生生物的生态风险, 同时进行方法学比较. 商值法评价结果表明 Σ PAH₈ 对水生生物的生态风险表现为大型蚤 (*Daphnia magna*) > 小球藻 (*Pseudokircheriella subcapitata*) > 斑马鱼 (*Danio rerio*) > 摇蚊虫 (*Chironomus riparius*); 概率密度函数重叠面积法表明 Σ PAH₈ 对太湖的生态风险为 0.061; 安全阈值法表明太湖水体 Σ PAH₈ 超过影响 10% 物种的概率为 12.92%; 商值概率分布法表明太湖水体 Σ PAH₈ 对水生生物的风险商值超过临界值 (0.3) 的概率为 29.12%. 各种评价方法均表明 Σ PAH₈ 对梅梁湾的风险最大, 贡湖次之, 胥口湾的生态风险最小; 其中安全阈值法和商值概率分布法的评价结果具有确切的概率意义, 更适合太湖水体 Σ PAH₈ 的生态风险评价.

关键词: PAHs; 生态风险; 商值法; 概率风险评价

文章编号: 0253-2468(2011)12-2804-10

中图分类号: X820.4

文献标识码: A

Ecological risk assessment of PAHs in the Meiliang Bay, Gonghu Bay, and Xukou Bay of Taihu Lake

GUO Guanghui^{1, 2, 3}, WU Fengchang^{3, *}, HE Hongping¹, ZHANG Ruiqing^{1, 2, 3}, FENG Chenglian³, LI Huixian³, LIAO Haiqing³, ZHAO Xiaoli³

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012

Received 16 February 2011;

received in revised form 22 April 2011;

accepted 26 April 2011

Abstract: Based on the equivalent concentrations of Σ PAH₈ and chronic toxicity data of PAHs, ecological risk assessment approaches including quotient method, overlapping areas of probability density curves, margin of safety and probability distribution of quotients, were applied to assess ecological risks of Σ PAH₈ to the aquatic organisms in Meiliang Bay, Gonghu Bay, and Xukou Bay of Taihu Lake. The result from the quotient method indicated that ecological risk of Σ PAH₈ to aquatic organism was in the order of *Daphnia magna* > *Pseudokircheriella subcapitata* > *Danio rerio* > *Chironomus riparius*. The result from the overlapping areas of probability density curves suggested that ecological risk of Σ PAH₈ was 0.061 in Taihu Lake. The probability of exceeding the 10% value for all trophic groups in Taihu Lake was 12.92% calculated using margin of safety assessment, and the probability of quotient exceeding 0.3 was 29.12% in Taihu Lake based on the results of probability distribution of quotients. Low to high ecological risk for all the aquatic organisms from Σ PAH₈ exposure was reported in Meiliang Bay, Gonghu Bay and Xukou Bay. Furthermore, compared with hazard quotient and overlapping areas of probability density curves, the margin of safety and probability distribution of quotients provided the results with probabilistic

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2008CB418200); 国家自然科学基金项目(No. 41130743, U0833603)

Supported by the National Basic Research Program of China (No. 2008CB418200) and the National Natural Science Foundation of China (No. 41130743, U0833603)

作者简介: 郭广慧(1981—), 女, E-mail: kellygh@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: wufengchang@vip.skleg.cn

Biography: GUO Guanghui (1981—), female, E-mail: kellygh@163.com; * Corresponding author, E-mail: wufengchang@vip.skleg.cn

significance, which were relatively appropriate methods for risk characterization of ΣPAH_8 in Taihu Lake.

Keywords: PAHs; ecological risk; quotient method; probabilistic risk assessment

1 引言(Introduction)

多环芳烃(PAHs)是环境中广泛存在的一类持久性有机污染物,主要来源于人类活动如煤炭、石油、木材、烟草和高分子有机化合物的不完全燃烧,部分来源于自然过程如火山喷发、森林火灾和微生物、藻类及植物内源性合成。PAHs在水环境中的分布及污染已受到广泛的关注,滦河水体16种PAHs的含量范围为 $9.8 \sim 310 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (曹治国等,2010),北京通惠河16种PAHs的含量范围为 $87 \sim 1889 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (沈琼等,2007),长江口枯水期和洪水期PAHs含量分别为 $1998 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1727 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (欧冬妮等,2009),黄河兰州段水体PAHs的含量范围为 $144 \sim 2361 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (Sun *et al.*, 2009),松花江和珠江水体也不同程度地受到PAHs的污染(孙清芳等,2010;罗孝俊等,2008)。目前,已证实PAHs具有潜在致癌、致畸和致突变作用,尤其是4~7环PAHs具有较强的“三致作用”,2~3环PAHs的“三致作用”较弱但具有较高的毒性(Fernandes *et al.*, 1997)。据报道,水体PAHs可破坏环节动物*Lumbriculus variegates*的捕食能力(Kukkonen and Landrum, 1994),降低环节动物*Limnodrilus hoffmeisteri*的生殖能力(Landrum *et al.*, 1994)。因此,研究水体PAHs的生态风险对于保护水生生物乃至整个生态系统具有重要意义。

生态风险评价是指生态系统受到一个或多个胁迫因素影响后,对形成或可能形成不利生态效应的可能性进行评估(Hope, 2006)。近年来,生态风险评价中暴露评价和效应评价的方法已得到不断完善和发展,风险表征也从确定性风险评价如商值法发展到概率生态风险评价如概率密度函数重叠面积法、联合概率曲线法、安全阈值法及商值概率分布法(Zolezzi *et al.*, 2005)。目前,概率生态风险评价方法已应用于水体污染物的风险识别和排序,如Barron和Holder(2003)利用概率风险评价法对美国受炼油厂污染的湖泊水体PAHs的风险进行了评价;Liu等(2009)利用概率密度函数重叠面积法对黄海水体沉积物PAHs的生态风险进行排序,发现芘(Pyr)的风险最大,萘(Nap)的风险最小。对于PAHs共同作用导致的生态风险,由于单体PAHs对生物的毒性作用模式和作用位点相同,其总生态风

险可视为单体PAHs独立作用效应的简单加和。Wang等(2009)利用毒性当量因子计算PAHs的等效浓度并采用概率密度函数重叠面积法计算得到黄河水体 ΣPAH_{14} 的总生态风险为 4.08×10^{-5} ,表现出较低的生态危害。Yang等(2006)基于PAHs等效浓度及概率风险评价方法发现天津地区地表水 ΣPAH_8 的总生态风险(0.03)大于单体PAHs的风险(范围 $0.00015 \sim 0.02$)。

太湖是我国的第三大淡水湖泊,并且是无锡、苏州及上海等地的重要水源地,具有重要的生态服务功能和丰富的生物物种资源。随着太湖流域城市化和工业化的迅速发展,太湖受到的污染逐年增加,除富营养化问题,一些持久性有机污染物问题也逐渐引起公众的关注(Ta *et al.*, 2006; Zhong *et al.*, 2010)。目前,已有研究发现太湖水体残留的有机氯农药对大型蚤(*Daphnia magna*)具有中等风险,而对其它水生生物的生态风险较低(Qu *et al.*, 2010)。乔敏等(2007)利用商值概率分布法评价了太湖梅梁湾沉积物PAHs的生态风险,发现芘(Pyr)和荧蒽(Flua)的商值大于1的概率均高达20%,苯并[a]芘(B[a]P)、苯并[a]蒽(B[a]A)、二苯并[a,h]蒽(D[a,h]A)和蒽(Chr)的商值大于1的概率均为5%。但太湖水体PAHs对水生生物共同作用的生态风险尚未研究,再者,研究太湖水体PAHs对水生生物的生态风险及辨识不同湖区PAHs的风险大小对太湖生态系统的风险控制具有重要的指导意义,对保护太湖水环境具有重要的现实意义。因此,本研究基于等效浓度并结合商值法和概率风险评价法对太湖梅梁湾、贡湖湾和胥口湾水体 ΣPAH_8 的生态风险进行评价,并对不同湖区 ΣPAH_8 的风险进行排序,同时对各种评价方法进行比较,旨在为水体PAHs的风险管理提供理论依据并为研究其它持久性有机污染物的风险提供必要的手段。

2 方法研究(Methods)

2.1 数据获取

通过野外考察,在太湖梅梁湾,贡湖湾和胥口湾共采集33个表层水样,其中梅梁湾10个,贡湖11个,胥口12个(图1)。将2L水样通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后过固相萃取小柱,用二氯甲烷洗脱吸附在小柱上的PAHs,最后用氮气浓缩到0.5 mL,用2.0 g

硅胶和 1.0 g 无水硫酸钠层析柱净化,以正己烷洗脱后,再以正己烷和二氯甲烷淋洗(体积比 1:1),收集洗脱液,进行高效液相色谱仪(HPLC)和荧光检测器分析.以甲醇/水作为流动相(流速 1.0 ~ 1.5 mL·min⁻¹),采用梯度淋洗方法分离 PAHs,甲醇体积百分含量从 75% 渐变到 100%,控制温度为(20 ± 2) °C.质量控制包括空白、基质空白、基质加标回收率. PAHs 标准曲线决定系数在 0.99 以上,空白无 PAHs 检出,回收率范围为 60% ~ 94%.

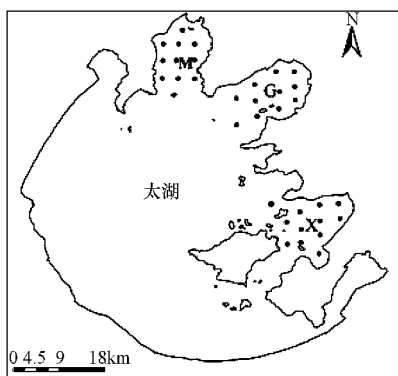


图 1 太湖梅梁湾、贡湖湾和胥口湾采样点图 (M: 梅梁湾; G: 贡湖; X: 胥口)

Fig. 1 Sampling sites in Meiliang Bay, Gonghu Bay, and Xukou Bay from Taihu Lake (M: Meiliang Bay, G: Gonghu Bay, X: Xukou Bay)

基于可利用的毒性数据,对太湖梅梁湾、贡湖湾和胥口湾水体 Σ PAH₈ (萘 (Ace)、菲 (Phe)、芴 (Flu)、蒽 (Ant)、荧蒽 (Flua)、蒾 (Chr)、苯并芘 (B[a]P)、芘 (Pyr)) 的生态风险进行评价. 对于 Σ PAH₈ 共同作用的生态风险,可采用等效浓度的概念. 根据不同化合物的毒性数据,将其他化合物在水相中的暴露浓度折算成 B[a]P 的等效浓度,通过加和得到 Σ PAH₈ 的总等效浓度,再按照单一污染物的生态风险评价方法进行评价. PAHs 对水生生物毒性的剂量-响应关系多为 S 型,按照概率单位的方法可转化为直线关系 (Tsai *et al.*, 2001) 得到公式 (1):

$$C_{\text{等效}} = \exp\left(\frac{\ln(\text{NOEC}_i)}{\ln(\text{NOEC}_{\text{B[a]P}})}\right) \ln C_i \quad (1)$$

式中, $C_{\text{等效}}$ 为与浓度为 C_i 的第 i 种化合物毒性相当的 B[a]P 的浓度 (ng·L⁻¹), 即等效浓度; NOEC_i 表示第 i 种化合物的无观察效应浓度 (ng·L⁻¹), $\text{NOEC}_{\text{B[a]P}}$ 为 B[a]P 的无观察效应浓度 (ng·L⁻¹), C_i 为第 i 种化合物的暴露浓度 (ng·L⁻¹).

Σ PAH₈ 总有效浓度的累积概率按照公式 (2)

(Hall *et al.*, 1998) 计算.

$$y = \frac{r}{n+1} \times 100\% \quad (2)$$

式中 y 为累积概率, r 为总有效浓度从小到大排列的秩, n 为样本数.

从 EPA ECOTOX 数据库 (<http://www.epa.gov/ecotox/>) 获得 Ace, Phe, Flu, Ant, Flua, Chr, B[a]P 和 Pyr 的毒性数据. 选择代表太湖生态系统的生物包括绿藻 (*Selenastrum capricornutum*)、硅藻 (*Skeletonema costatum*)、小球藻 (*Chlorella fusca*)、大型蚤 (*Daphnia magna*)、鲤鱼 (*Carassius auratus*)、黑头呆鱼 (*Pimephales promelas*)、罗非鱼 (*Tilapia zillii*)、鳗鱼 (*Anguilla anguilla*)、斑马鱼 (*Danio rerio*)、钩虾 (*Gammarus minus*)、摇蚊 (*Chironomus riparius*)、埃及伊蚊 (*Aedes aegypti*) 等物种. 评价终点选择反映种群、群落或生态系统效应水平的存活率、死亡率或繁殖率等. 对于持久性有机化合物,一般选择慢性毒性数据 (无观察效应浓度 NOEC), 如果没有可用的慢性毒性数据,选择急性毒性数据 (半致死浓度 LC₅₀ 或半效应浓度 EC₅₀), 通过急/慢性数据比率 (ACR = 100) (Lange *et al.*, 1998; Swartjes, 1999) 实现急/慢性数据的转化. 对于藻类,可选择 4 ~ 7 d 毒性数据; 对于鱼类和甲壳类动物的急性毒性尽量选择 96 h 的 LC₅₀ 或 EC₅₀; 对于大型溞类等浮游动物的急性毒性尽量选择 48 h 的 LC₅₀ 或 EC₅₀. 如果同时具有一个物种不同生命阶段的毒性数据,选择最敏感的生命阶段的毒性数据. 参照下列原则进一步构建物种敏感度曲线 (SSD): ① 对大于该化合物溶解度的毒性数据,可计算其在效应分布中的秩,但不参与 SSD 的拟合; ② 如果一个物种有多个毒性数据,计算几何均值后构建 SSD 曲线. 其概率分布计算方法参照公式 (2).

2.2 生态风险评价方法

2.2.1 商值法 商值法是一种简单且保守的风险表征方法,可以针对选定的评价受体计算化合物的风险商值 (Risk quotient, RQ), 其计算方法见式 (3):

$$RO = \frac{\text{EXP}}{\text{TOX}} \quad (3)$$

式中, RQ 为风险商值,无量纲; EXP 为暴露浓度 (ng·L⁻¹), 即水体 Σ PAH₈ 的等效浓度; TOX 为毒性参考值. 本研究选用各类水生生物毒性数据的最小值 (ng·L⁻¹), RQ ≥ 1 为高风险, 0.1 ≤ RQ < 1 为中风险, 0.01 ≤ RQ < 0.1 为低风险 (Sanchez-Bayo *et al.*,

2002); 考虑到化学品之间的相互作用及其对水生生物的富集作用, 亚历山大水环境研究院认为 $RQ > 0.3$ 就具有潜在风险(WERF, 1996)。

2.2.2 概率密度函数重叠面积法 概率密度函数重叠面积法将暴露浓度和毒性数据的概率密度曲线置于同一坐标体系, 以最大环境暴露浓度和最敏感生物的毒性数据为边界, 确定以此为边界的曲线重叠部分的面积表示化合物对水生生物的风险。

2.2.3 安全阈值法 通过 Probability 和 log 坐标转化将暴露浓度和毒性数据累积概率分布曲线转为线性关系, 可直观地估计污染物影响一定比例的物种的概率。暴露浓度和毒性数据的累积概率曲线的重叠程度可通过安全阈值 MOS_{10} (Margin of safety, MOS_{10}) 来量化, 其计算方法见式(4):

$$MOS_{10} = \frac{SSD_{10}}{EXD_{90}} \quad (4)$$

式中, MOS_{10} 为安全阈值, SSD_{10} 为 SSD 曲线中累积概率为 10% 对应的毒性数据, EXD_{90} 为暴露浓度分布曲线中累积概率为 90% 对应的暴露浓度。 MOS_{10} 小于 1 表明暴露浓度和毒性数据的重叠程度高, 该化合物对水生生物具有潜在风险, MOS_{10} 越小, 其风险越大。

2.2.4 商值概率分布法 商值概率分布采用 Monte Carlo (10 000 次随机抽样) 模拟暴露浓度分布(ECD) 和毒性数据分布(SSD) 并预测商值概率分布, 商值概率分布(HQD) 的计算公式(5)为:

$$HQD = \frac{ECD}{SSD} \quad (5)$$

2.3 统计分析方法

暴露浓度和毒性数据的正态分布检验(Shapiro-Wilk: S-W 检验) 采用 Origin 8.0 完成; 概率密度函数曲线及重叠面积的计算通过 Matlab 7.0 完成; 应用 Sigma plot 10.0 对暴露浓度和毒性数据的累积概率进行回归计算; 暴露浓度和毒性数据的概率分布及商值概率分布通过 Crystal Ball 11.1 软件中 Monte Carlo 拟合实现。

3 结果(Results)

3.1 水体 PAHs 含量及毒性数据的统计分布特征

采用 S-W 检验, 在 5% 显著性水平下, 对梅梁湾、贡湖湾和胥口湾水体 ΣPAH_8 的有效浓度和 B[a]P 毒性数据的对数转换值分别进行正态检验(表 1)。由表 1 可知, 梅梁湾、贡湖湾和胥口湾水体 ΣPAH_8 的总有效浓度和毒性数据 NOEC 的自然对

数变换值均符合正态分布($p > 0.05$)。根据表 1 中正态检验参数, 构建梅梁湾、贡湖湾和胥口湾和毒性数据的对数正态概率密度函数, 式(6):

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right) \quad (6)$$

式中 μ 为数据的平均值, σ 为数据的标准差。

表 1 太湖不同湖区 ΣPAH_8 的等效浓度和和毒性数据自然对数变换值的分布参数与正态检验

Table 1 Distribution parameters and normal distribution test for ln-transformed exposure concentrations and toxicity data of ΣPAH_8

数据	湖区	样本	平均值 /(ng·L ⁻¹)	标准差 /(ng·L ⁻¹)	正态检验 p 值
暴露浓度的	梅梁湾	10	4.295	0.291	0.07
自然对数	贡湖湾	11	4.158	0.115	0.95
转换	胥口湾	12	3.863	0.161	0.96
	三个湖区	33	4.080	0.2669	0.57
毒性数据 NOEC		11	8.439	2.596	0.58

3.2 商值法评价

不同湖区 ΣPAH_8 对小球藻 (*Pseudokircheriella subcapitata*)、大型蚤 (*Daphnia magna*)、斑马鱼 (*Dabuk rerio*) 和摇蚊虫 (*Chironomus riparius*) 的风险商值见图 2。从图 2 可知, 太湖三湖区水体 ΣPAH_8 对水生生物的风险商值范围为 0.000271 ~ 0.849, 不同湖区水体 ΣPAH_8 对水生生物的风险均表现为对大型蚤的风险最大, 其次是小球藻和斑马鱼, 摇蚊虫的风险最小。其中, 大型蚤和小球藻的风险商值在 0.1 ~ 1.0 之间, 呈中风险水平; 斑马鱼的风险商值在 0.01 ~ 0.1 之间, 为低风险; 而摇蚊虫的风险小

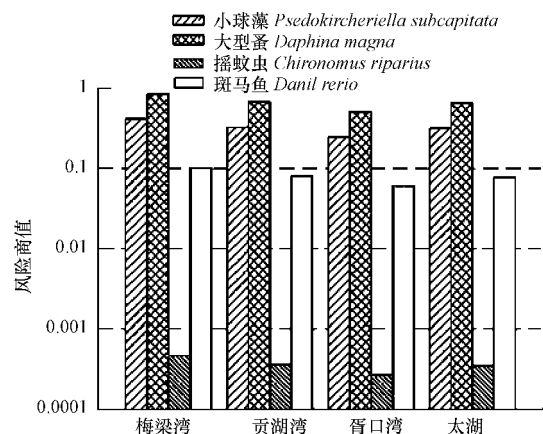


图 2 不同湖区 ΣPAH_8 对各种水生生物的风险商值

Fig. 2 Combined ecological risk to aquatic organisms for eight PAHs based on risk quotient method

于 0.001, 远低于低风险水平. ΣPAH_8 对小球藻和大型蚤的风险商值均大于亚历山大水环境研究院规定的商值临界值 0.3, 说明 ΣPAH_8 对小球藻和大型蚤具有潜在风险. 从图 2 中也可看出, 梅梁湾水体 ΣPAH_8 对水生生物的风险最大, 其次是贡湖湾, 胥口湾水体 ΣPAH_8 的风险最小.

3.3 概率密度函数重叠面积法评价

根据不同湖区 ΣPAH_8 的等效浓度和毒性数据,

在同一坐标体系下构建相应的概率密度函数曲线 (图 3). 由图 3 可知, ΣPAH_8 对不同的湖区风险具有明显差异, 其中 ΣPAH_8 对梅梁湾水生生物的不利影响最大, 风险为 0.074 (图 3a); 其次是贡湖湾, 风险为 0.031 (图 3b); 胥口湾的风险最小, 为 0.029 (图 3c), ΣPAH_8 对三个湖区总的风险为 0.061 (图 3d).

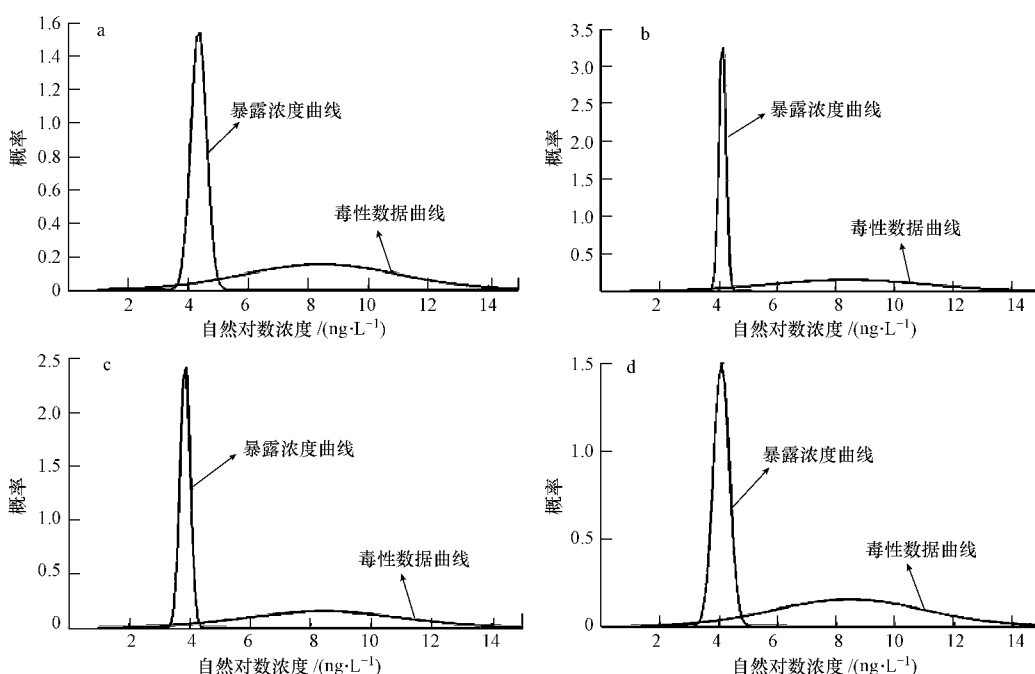


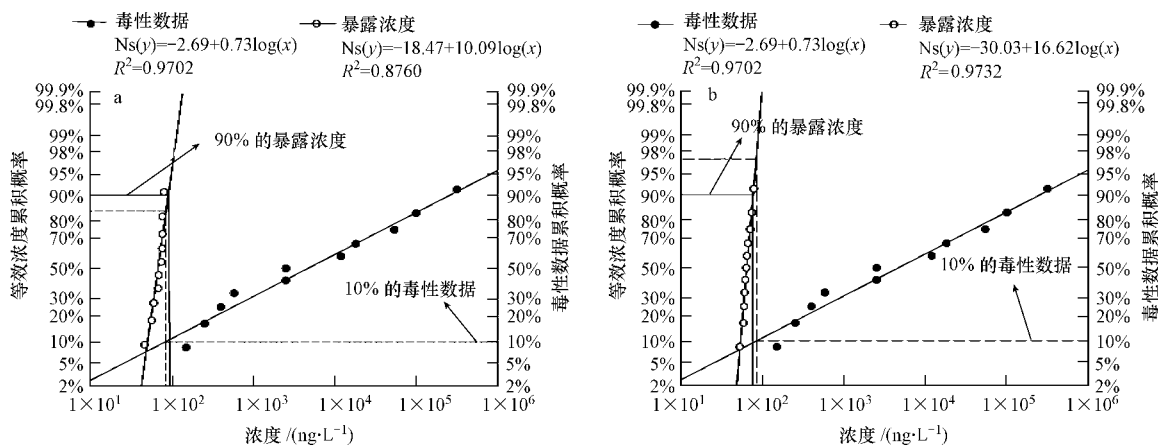
图 3 不同湖区 ΣPAH_8 的暴露浓度和毒性数据的概率密度曲线 (a. 梅梁湾; b. 贡湖湾; c. 胥口湾; d. 全湖)

Fig. 3 Probability density curves of exposure concentrations and toxicity data for ΣPAH_8 in different areas of Taihu Lake (a. Meiliang Bay; b. Gonghu Bay; c. Xukou Bay; d. Taihu Lake)

3.4 安全阈值评价

将暴露浓度和毒性数据的累积概率曲线置于同一坐标体系, 经 Probability 和 log 坐标转化后见图 4. 从图 4a, b, c 可知, 梅梁湾、贡湖湾和胥口湾水体

累积概率为 10% 对应的毒性数据均为 $85.11 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 累积概率为 90% 对应的暴露浓度分别为 $128.80 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, $75.86 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $60.95 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 进一步计算得到梅梁湾水体 ΣPAH_8 的 MOS_{10} 为 0.66, 超



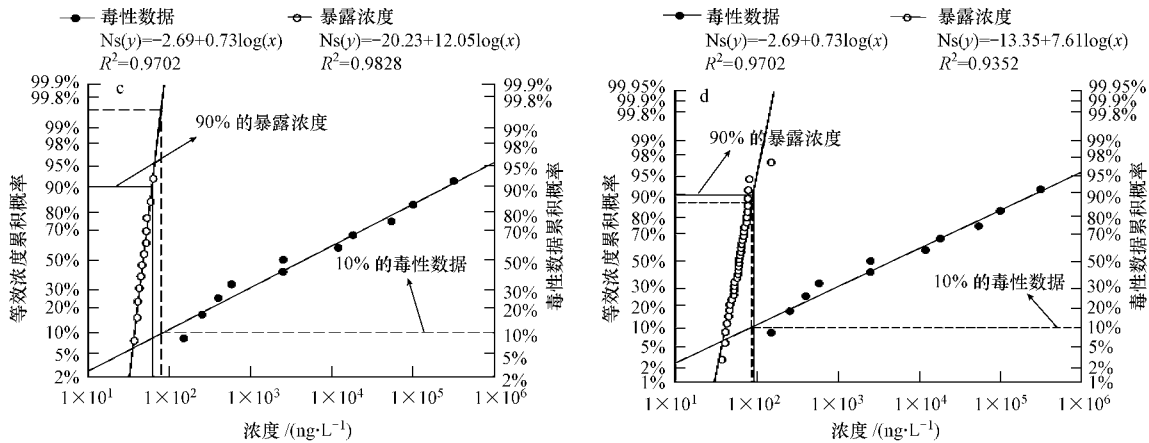


图 4 不同湖区暴露浓度和毒性数据的累积概率分布曲线 (a. 梅梁湾; b. 贡湖湾; c. 胥口湾; d. 太湖)

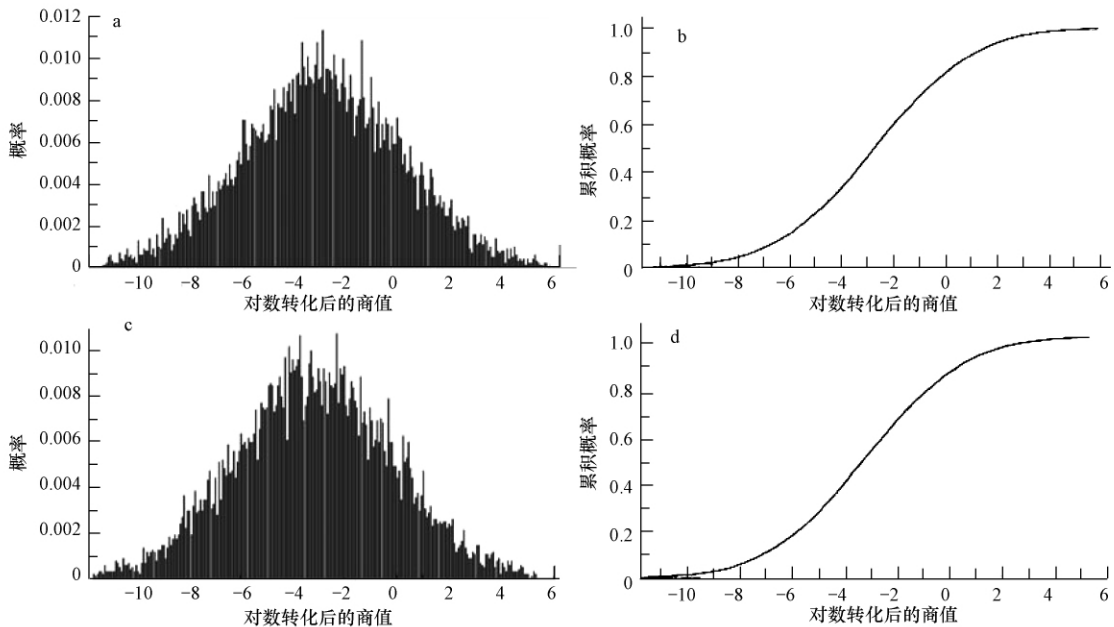
Fig. 4 Cumulative probability distributions of exposure concentrations and toxicity data in Meiliang Bay, Gonghu Bay, and Xukou Bay from Taihu Lake (a. Meiliang Bay; b. Gonghu Bay; c. Xukou Bay; d. Taihu Lake)

过影响 10% 的水生生物的概率为 12.94% , 这表明暴露浓度和毒性数据累积概率曲线具有明显重叠, 对水生生物具有一定的生态风险; 贡湖和胥口水体 ΣPAH_8 的 MOS_{10} 分别为 1.12 和 1.39 , 超过影响 10% 的水生生物的概率分别为 2.02% 和 0.13% , 表现出较低的生态风险. 由图 4d 可知, 太湖三湖区 90% 的暴露浓度为 $88.86 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, MOS_{10} 为 0.96 , 超过影响 10% 的水生生物的概率为 12.92% , 表明太湖三湖区 ΣPAH_8 对水生生物存在一定的风险.

3.5 商值概率分布法评价

采用 Monte Carlo (10000 次随机取样) 模拟暴露浓度和毒性数据的分布曲线, 并在 95% 置信度下计算 ΣPAH_8 对水生生物的商值概率分布和商值累积概率分布曲线, 所得到的商值分布曲线均呈右偏分

布, 因此将计算得到的商值通过自然对数转化 (图 5). 由图 5a、c、e 可知, 用暴露浓度和毒性数据分布代替单值的分子和分母得到 ΣPAH_8 对梅梁湾、贡湖湾和胥口湾水生生物的商值分布的中值分别为 0.063, 0.057 和 0.041, 由此可知梅梁湾水体 ΣPAH_8 的风险最大, 其次是贡湖湾, 胥口湾的风险最小. 总体看 (图 5g) 3 个湖区 ΣPAH_8 商值分布的中值为 0.050, 说明太湖三湖区 ΣPAH_8 的总生态风险处于低水平. 商值累积概率分布曲线直观地反映商值的概率分布情况, 可直接看出超过某一固定商值的概率, 由图 5b、d、f、h 可知, 在 95% 的置信度下, 梅梁湾、贡湖和胥口湾水体 ΣPAH_8 对水生生物的商值大于 0.3 的概率分别为 30.43% , 29.38% 和 25.63% , 三湖区水体 ΣPAH_8 对水生生物的商值大



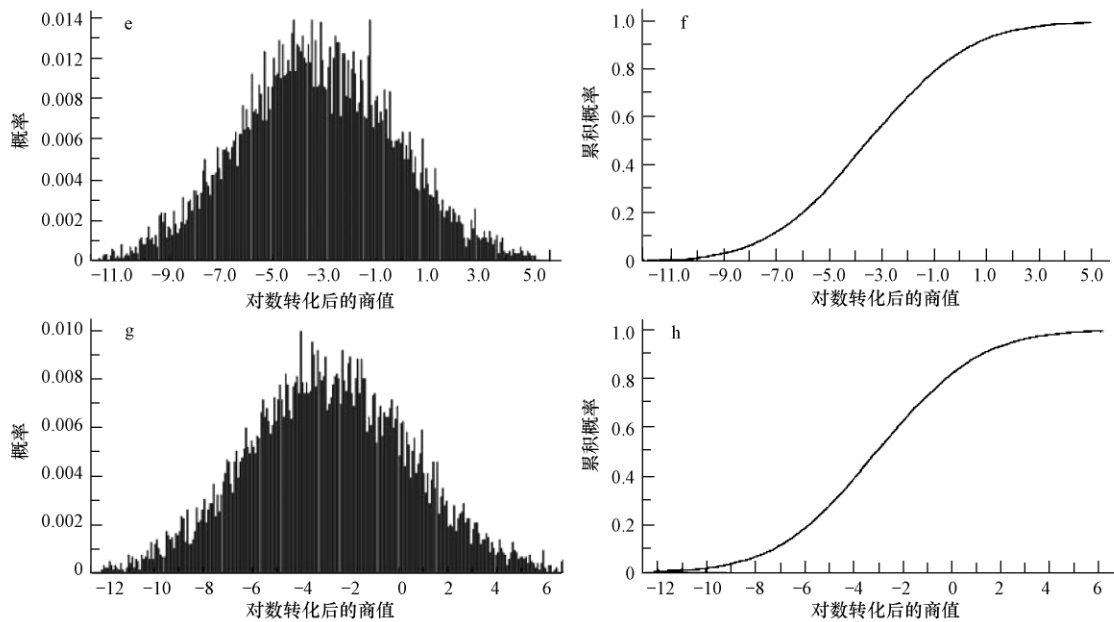


图5 不同湖区 ΣPAH_8 的商值概率分布及累积概率分布曲线(a, c, e, g 分别为梅梁湾、贡湖湾、胥口湾和三湖区的商值概率分布曲线; b, d, f, h 分别为梅梁湾、贡湖湾、胥口湾和三湖区的商值累积概率分布曲线)

Fig. 5 Distribution of probability density and cumulative probability of hazard quotients for ΣPAH_8 (a, c, e, and g represented probability density of hazard quotient in Meiliang Bay, Gonghu Bay, Xukou Bay and three bays, respectively; b, d, f and h represented cumulative probability of hazard quotient in Meiliang Bay, Gonghu Bay, Xukou Bay and three bays, respectively)

于0.3的概率为29.12%。因此, ΣPAH_8 对水生生物的风险大小为梅梁湾>贡湖湾>胥口湾。

4 讨论(Discussion)

4.1 ΣPAH_8 对不同物种的生态风险

商值法评价结果发现 ΣPAH_8 对不同物种的生态风险具有明显差异,其中 ΣPAH_8 对大型蚤的生态风险最大,对摇蚊的风险最小。其风险可能与PAHs对各类生物的致毒机理有关,藻类对PAHs较敏感,PAHs不仅影响藻细胞的形态(Rimet *et al.*, 2004),而且影响光合系统I(photosystem I, PSI)和光合系统II(photosystem II, PSII)中的电子传递(Marwood *et al.*, 1999)。B[a]P、Pyr和Flua甚至会对藻类植物的LacsA和sil3基因产生影响,从而阻碍藻细胞光合作用和二氧化硅层的形成(Bopp and Lettleri, 2007)。另外,PAH是一类光敏感性物质,在紫外光照射条件下,可产生大量对生物有氧化作用的活性氧,使得Ant和B[a]A对淡水绿藻的毒性增加2.5~3.5倍(Chen *et al.*, 2006),加剧PAHs对藻类的危害。对于甲壳类动物和双壳类软体动物,体内缺乏特异性免疫功能,MFO系统代谢薄弱(朱琳, 2006),因此相对于其他动物,甲壳类动物对PAHs较为敏感,易受到PAHs的危害。B[a]P在虹鳟体内

的转化过程中,比哺乳类动物(鼠类)更易形成致癌的活性中间物质(Yuan *et al.*, 1999),表现出较高的毒性作用。

4.2 ΣPAH_8 对不同水体的风险差异

各种评价结果均表明梅梁湾水体 ΣPAH_8 对水生生物的风险最高,其次是贡湖湾,胥口湾的风险最低。这与各湖区水体 ΣPAH_8 的暴露浓度有关,方差分析表明梅梁湾、贡湖湾和胥口湾水体 ΣPAH_8 的等效浓度具有显著性差异($p < 0.05$)。梅梁湾是太湖北部较大的湖湾,整个湖泊处于半封闭状态,水体交换慢,进入梅梁湾的直湖港、武进港和梁溪河都是流域内污染最严重的河流,呈劣V类水质,导致湾内污染物不断积累,使得梅梁湾的水质达国家V~劣V类标准;进入贡湖的小溪港和望虞河污染相对较轻,贡湖湾水质达III类标准;胥口湖湾的水质达II~III类标准(Zou *et al.*, 1996)。太湖流域分布着电子信息、纺织、印染、化工、电镀、橡胶塑料和皮革等行业(范成新和张路, 2009),工业污染的排放被认为是太湖河道水体遭受污染最主要的原因之一,其中直接工业源、农业面源及污水处理厂排放比例占10%~20%(崔云霞等, 2010)。

概率密度函数重叠面积法计算得到天津地表水 ΣPAH_8 的生态风险为0.03,小于梅梁湾 ΣPAH_8

的生态风险(0.074)和三湖区水体 Σ PAH₈的风险(0.061),但与贡湖湾和胥口湖 Σ PAH₈的生态风险(风险分别为0.031和0.029)相当(Yang *et al.*, 2006).与黄河三角洲 Σ PAH₈的风险(4.08×10^{-5})相比,太湖三湖区 Σ PAH₈的生态风险比其大3个数量级(Wang *et al.*, 2009).然而,梅梁湾、贡湖湾和胥口湾 Σ PAH₈的生态风险均小于长江水系武汉段16种PAHs的生态风险(0.122)(沈珍瑶等, 2008).这可能与水体PAHs的暴露浓度及水质参数不同有关,如pH、离子强度和溶解性有机物(DOM)等环境因素影响PAHs在水相中的迁移、分配和转化(吴丰昌, 2009),同时PAHs的生物有效性对其风险也有重要的影响.

4.3 不同评价方法之间的比较

商值法可用来筛选化合物是否需要进一步进行风险评价,为风险评价者明确了生态风险评价的重点.其方法比较保守,如毒性参考值选用最敏感生物的毒性数据;另外,其评价结果仅为“点估计”,无法从概率角度解释评价结果,如图2所示太湖三湖区PAHs对大型蚤的风险商值为0.65,并不能说明PAHs对大型蚤(*Daphnia magna*)发生不利影响的概率为65%.

概率风险评价则充分利用了暴露浓度和毒性数据,并基于这些数据的概率分布进行风险评价.图3所示暴露浓度和毒性数据概率密度曲线交与一点,该点左侧暴露浓度概率密度曲线增加较快,而毒性数据概率密度曲线增加缓慢,右侧相反.交点是毒性数据概率密度曲线和暴露浓度反累积概率之和取极小值,重叠的面积可定量表征 Σ PAH₈对梅梁湾、贡湖和胥生态风险的相对大小.该方法在计算过程中虽然考虑了暴露浓度和毒性数据的概率分布,但是得到的风险值是一个具体的值,并没有确切的概率意义,并不能说明负面效应的发生概率.安全阈值法评价法不仅可以用 MOS_{10} 表征暴露浓度和毒性数据累积概率的重叠程度,而且可以直观估计超过影响10%水生生物的概率,如图4虚线所示梅梁湾、贡湖和胥口超过影响10%的水生生物的概率分别为12.94%、2.02%和0.13%,其结果相比概率密度重叠法更具有概率意义.商值概率分布法通过比较暴露浓度和毒性数据的分布可量化商值大于或小于某临界值的风险.同时,生态风险的不确定性可以通过Monte Carlo模拟结果的敏感性分析来解释各个参数对结果的影响,如本研究中物

种敏感度分布(SSD)对风险商值分布的影响较大(图6a),其贡献率为99.4%,暴露浓度(EXD)对风险商值分布的贡献仅为0.6%.这主要与各个参数的分布状况有关,由图6b可知,毒性数据的分布离散程度大,对水生生物的毒性效应差别较大,而暴露浓度的离散程度较弱(图6c).需要注意的是,参数之间的相关性会导致其分析结果失真,因而需要通过Monte Carlo相关性分析检验各个参数之间的相关程度.如本研究中毒性数据和暴露浓度的相关系数为-0.0034,表现为极弱的相关性,说明各参数之间相互独立,不会影响评价结果.对于Monte Carlo拟合中存在的这些问题,可通过其他的计算机随机模拟算法如Bootstrap或Bootstrap再回归进行规避(Wang *et al.*, 2008).

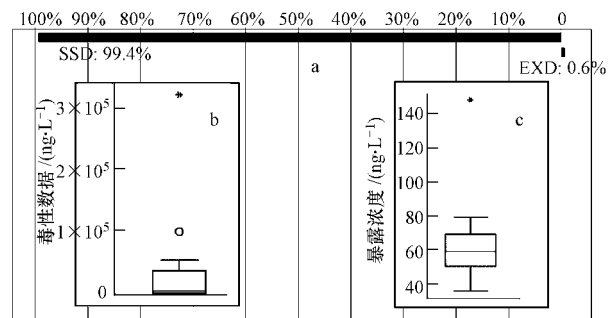


图6 Σ PAH₈的商值分布的敏感性分析(a)及毒性数据(b)和暴露浓度箱式分布图(c)

Fig. 6 Sensitivity analysis of risk quotients for Σ PAH₈ (a) and box-plots of toxicity (b) and exposure data (c)

5 结论(Conclusions)

1) Σ PAH₈对梅梁湾、贡湖湾和胥口湾具有一定的生态风险,其风险大小依次是梅梁湾 > 贡湖湾 > 胥口湾.商值法表明梅梁湾、贡湖湾和胥口湖湾水体 Σ PAH₈对不同水生生物的风险均表现为:大型蚤 > 小球藻 > 斑马鱼 > 摇蚊虫;概率密度函数重叠面积法评价表明太湖三湖区水体 Σ PAH₈的生态风险为0.061,安全阈值法表明太湖三湖区水体 Σ PAH₈超过影响10%的水生生物的概率为12.92%,商值概率分布评价表明太湖三湖区水体PAH₈对水生生物的商值大于0.3的概率为29.12%.

2) 商值法简单方便,可作为筛选需要进一步评价化合物生态风险的方法,概率密度函数重叠面积法可以用一个取值简单地表述了化学品的风险,但概率意义不太明确;安全阈值法不仅可以用 MOS_{10}

量化暴露浓度和毒性数据的重叠程度,而且可以预测超过影响 10% 物种的概率;商值概率分布评价结果可表述为超过某个风险商值临界值的概率.因此,相对于商值法和概率密度函数重叠面积法,安全阈值法和商值概率分布的结果更具有确切的概率意义,可为风险评价者提供更丰富的信息.

责任作者简介:吴丰昌(1964—),男,博士,中国环境科学研究院研究员,环境基准与风险评估国家重点实验室主任.主要从事湖泊污染机理与过程、控制与管理,水质基准和生态风险评价方面的研究.

参考文献(References):

- Barron M G, Holder E. 2003. Are exposure and ecological risks of PAHs underestimated at petroleum contaminated sites? [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 9(1): 1533-1545
- Bopp S K, Lettler T. 2007. Gene regulation in the marine diatom *Thalassiosira pseudonana* upon exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Gene*, 396(2): 293-302
- 曹治国,刘静玲,栾芸,等. 2010. 滦河流域多环芳烃的污染特征、风险评价与来源辨析 [J]. *环境科学学报*, 30(2): 246-253
- Cao Z G, Liu J L, Luan Y, et al. 2010. Pollution characteristics, risk assessment and sources apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and water of the Luan River, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 30(2): 246-253 (in Chinese)
- Chen C Y, Yan Y K, Yang C F. 2006. Toxicity assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons using an air-tight algal toxicity test [J]. *Water Science and Technology*, 54(11/12): 309-315
- 崔云霞,颜润润,程炜,等. 2010. 太湖主要入湖河流排污控制量研究 [J]. *环境监控与预警*, 2(5): 34-39
- Cui Y X, Yan R R, Cheng W, et al. 2010. Study on the sewage control amount of main into-lake rivers around Taihu Lake [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2(5): 34-39 (in Chinese)
- 范成新,张路. 2009. 太湖沉积物污染与修复原理 [M]. 北京: 科学出版社. 6-7
- Fan C X, Zhang L. 2009. Theory of pollution and remediation of sediment in Taihu Lake [M]. Beijing: Science Press. 6-7 (in Chinese)
- Fernandes M B, Sicre M A, Boireau A, et al. 1997. Hydrocarbon (PAH) distributions in the senie river and its estuary [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 34(11): 857-867
- Hall L W, Scott M C, Killen W D. 1998. Ecological assessment of copper and cadmium in surface waters of Chesapeake Bay watershed [J]. *Environment Toxicology and Chemistry*, 17(6): 1172-1189
- Hope B K. 2006. An examination of ecological risk assessment and management practices [J]. *Environment International*, 32(8): 983-995
- Kukkonen J, Landrum P F. 1994. Toxicokinetics and toxicity of sediment-associated pyrene to *Lumbriculus variegatus* (*Oligochaeta*) [J]. *Environment Toxicology and Chemistry*, 13(9): 1457-1468
- Landrum P F, Dupuis W S, Kukkonen J. 1994. Toxicokinetics and toxicity of sediment-associated pyrene and phenanthrene in *Diporeia spp.*: Examination of equilibrium-partitioning theory and residue-bases effects for assessing hazard [J]. *Environment Toxicology and Chemistry*, 13(11): 1769-1780
- Lange R, Hutchinson T H, Scholz N, et al. 1998. Analysis of the ecotoxic aquatic toxicity (EAT) database II-Comparison of acute to chronic ratios for various acute to chronic ratios for various aquatic organisms and chemical substances [J]. *Chemosphere*, 36(1): 115-127
- Liu A X, Lang Y H, Xue L D, et al. 2009. Probabilistic ecological risk assessment and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons surface sediments from Yellow Sea [J]. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, 83(5): 681-687
- 罗孝俊,陈社军,余梅,等. 2008. 多环芳烃在珠江口表层水体中的分布与分配 [J]. *环境科学*, 29(9): 2385-2391
- Luo X J, Chen S J, Yu M, et al. 2008. Distribution and partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from the Pearl River Estuary [J]. *Environmental Science*, 29(9): 2385-2391 (in Chinese)
- Marwood C A, Smith R E, Solomon K R, et al. 1999. Intact and photomodified polycyclic aromatic hydrocarbons inhibit photosynthesis in natural assemblages of Lake Erie phytoplankton exposed to solar radiation [J]. *Ecotoxicology Environmental and Safety*, 44(3): 322-327
- 欧冬妮,刘敏,许世远,等. 2009. 长江口滨岸水和沉积物中多环芳烃分布特征与生态风险评价 [J]. *环境科学*, 30(10): 3043-3049
- Ou D N, Liu M, Xu S Y, et al. 2009. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in overlying waters and surface sediments from the Yangtze Estuarine and Coastal Areas [J]. *Environmental Science*, 30(10): 3043-3049 (in Chinese)
- 乔敏,黄圣彪,朱永官,等. 2007. 太湖梅梁湾沉积物中多环芳烃的生态和健康风险 [J]. *生态毒理学报*, 2(4): 456-463
- Qiao M, Huang S B, Zhu Y G, et al. 2007. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Meiliang Bay, Taihu Lake [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2(4): 456-463 (in Chinese)
- Qu C S, Chen W, Bi J, et al. 2010. Ecological risk assessment of pesticide residues in Taihu Lake wetland, China [J]. *Ecological Modelling*, 222(2): 287-292
- Rimet F, Ector L, Dohet A, et al. 2004. Impacts of fluoranthene on diatom assemblages and frustule morphology in indoor microcosms [J]. *Vie Milieu-life and Environment*, 54(2/3): 145-156
- Sanchez-Bayo F, Baskaran S, Kennedy I R. 2002. Ecological relative risk (EcoRR): another approach for risk assessment of pesticides in agriculture [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 91(1): 37-57
- 沈琼,王开颜,张巍,等. 2007. 北京通州区地表水中多环芳烃的分布于季节变化 [J]. *环境化学*, 26(4): 523-527
- Shen Q, Wang K Y, Zhang W, et al. 2007. Distribution and seasonal

- variations of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from Tongzhou District of Beijing [J]. *Environmental Chemistry*, 26(4): 523-527 (in Chinese)
- 沈珍瑶, 牛军峰, 齐珺, 等. 2008. 长江中游典型段水体污染特征及生态风险 [M]. 北京: 中国环境科学出版社. 220-222
- Shen Z Y, Niu J F, Qi J, *et al.* 2008. Pollution characteristics and ecological risk assessment of surface water in middle reaches of Yangtze River [M]. Beijing: China Environmental Science Press. 220-222 (in Chinese)
- Sun J H, Wang G L, Chai Y, *et al.* 2009. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(5): 1614-1624
- 孙清芳, 冯玉杰, 高鹏, 等. 2010. 松花江水中多环芳烃(PAHs)的环境风险评价 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 42(4): 568-572
- Sun Q F, Feng Y J, Gao P, *et al.* 2010. Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water of the Songhua River [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 42(4): 568-572 (in Chinese)
- Swartjes F A. 1999. Risk based assessment of soil and groundwater quality in the Netherlands: Standards and remediation urgency [J]. *Risk Analyse*, 19(6): 1235-1249
- Ta N, Zhou F, Gao Z Q, *et al.* 2006. The status of pesticide residues in the drinking water sources in Meiliangwan bay, Taihu Lake of China [J]. *Environment Monitor and Assessment*, 123(1/3): 351-370
- Tsai P J, Shieh H Y, Lee W J, *et al.* 2001. Health-risk assessment for worker exposed to polycyclic aromatic hydrocarbon in a carbon black manufacturing industry [J]. *The Science of Total Environment*, 278(1/3): 137-150
- Wang B, Yu G, Huang J, *et al.* 2008. Development of species sensitivity distributions and estimation of HC₅ of organochlorine pesticides with five statistical [J]. *Ecotoxicology*, 17(8): 716-724
- Wang L L, Yang Z F, Niu J F, *et al.* 2009. Characterization, ecological risk assessment and source diagnosis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water column of the Yellow River Delta, one of the most plenty biodiversity zones in the world [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1/3): 460-465
- WERF (Water Environment Research Foundation), Parkhurst B R, Group C. 1996. Aquatic ecological risk assessment: A multi-tiered approach [M]. Alexandria: Water Environment Federation. 105
- 吴丰昌. 2009. 天然有机质及其与污染物的相互作用 [M]. 北京: 科学出版社. 281-302
- Wu F C. 2009. Natural Organic Matter And Its Significance in the Environmental [M]. Beijing: Science Press. 281-302 (in Chinese)
- Yang Y, Shi X, Wong P K, *et al.* 2006. An approach to assess ecological risk for polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from Tianjin [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 41(8): 1463-1482
- Yuan Z X, Honey S A, Kumar S, *et al.* 1999. Comparative metabolism of dibenzo[a,j]pyrene by liver microsomes from rainbow trout and rats [J]. *Aquatic Toxicology*, 45(1): 1-8
- Zhong W J, Wang D H, Xu X W, *et al.* 2010. Screening level ecological risk assessment for phenols in surface water of the Taihu Lake [J]. *Chemosphere*, 80(9): 998-1005
- 朱琳. 2006. 环境毒理学 [M]. 北京: 高等教育出版社
- Zhu L. 2006. Environmental Toxicology [M]. Beijing: Higher Education Press (in Chinese)
- Zolezzi M, Cattaneo C, Tarazona J V. 2005. Probabilistic ecological risk assessment of 1,2,4-trichlorobenzene at a former industrial contaminated site [J]. *Environmental Science and Technology*, 39(9): 2920-2926
- Zou H X, Sheng G Y, Sun C, *et al.* 1996. Distribution of organic contaminants in Lake Taihu [J]. *Water Research*, 30(9): 2003-2008