基于多种方法评价巢湖 流域水体中PAHs的 生态风险

王继忠1,2*,张 浏3,谢发之4,朱曙光2,彭书传5

- 1广电计量检测(合肥)股份有限公司,安徽 合肥
- 2安徽建筑大学能源与环境工程学院,安徽 合肥
- 3安徽环境科学研究院,安徽 合肥
- 4安徽建筑大学材料与化学工程学院,安徽 合肥
- 5合肥工业大学资源与环境工程学院,安徽 合肥

Email: *wangjz2@grgtest.com

收稿日期: 2021年5月7日; 录用日期: 2021年6月8日; 发布日期: 2021年6月16日

摘 要

为了客观评价多环芳烃(PAHs)对水生生态系统的影响,应用了商值法(risk quotients, RQ)、物种敏感性分布模型(sensitivity species distribution, SSD)和概率风险评价法(probabilistic risk assessment, PRA)分别评价了巢湖流域62个表层水体中PAHs单一污染物和混合物的生态风险。结果表明:高分子量PAHs具有较高RQ值,除5个采样点BaA的RQ值大于1.0外,其它均低于1.0。基于TEF转化计算获得混合物mRQ均值为1.58±2.68,37.1%的样品mRQ值大于1.0,反映了PAHs混合物对巢湖流域水体存在一定的健康影响。分别采用Log-normal、Log-logistical、BurrIII和Rewibull模型构建了8种PAHs的物种敏感性分布模型(SSD),并根据BurrIII模型计算了各污染物的影响物种比例(PAF)。其中7个采样点BaP的PAF值大于5%,其余采样点PAHs的PAF值均较低,反映了BaP对巢湖流域水体存在一定影响。根据PRA模型构建了环境暴露浓度与毒理浓度分布的联合概率曲线(JPC),并计算了8种PAHs的联合生态风险(msPAF_{RA})高于HU加和法(msPAF_{HU})。结果显示所有8种PAHs均呈现较低的生态风险,其中Pyr和BaP的风险较大。比较三种方法发现,巢湖流域水体中高分子量PAHs对生态健康影响较大,而低分子量影响较小,且单一污染物的水生环境影响较小,但混合物的联合风险较大。

关键词

多环芳烃, 生态风险, 商值法, 物种敏感性分布模型, 概率风险评价法

_______ *通讯作者。

Using Multiple Methods to Assess the Ecological Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Waters from Chaohu Lake Watershed

Jizhong Wang^{1,2*}, Liu Zhang³, Fazhi Xie⁴, Shuguang Zhu², Shuchuan Peng⁵

Received: May 7th, 2021; accepted: Jun. 8th, 2021; published: Jun. 16th, 2021

Abstract

In order to comprehensively understand the ecological impacts of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), risk quotients (RQ), sensitivity species distribution (SSD) and probabilistic risk assessment (PRA) models were employed to assess the individual and mixture risks of PAHs in 62 surface water samples collected in Chaohu Lake watershed. The results show that RO values of high weight molecular PAHs were higher than those of low weight molecular compounds. Average RO values for all PAHs in all samples except for BaA in 5 samples were lower than 1.0, but the TEF based mRQ values for mixture PAHs in 37.1% of samples were higher than 1.0 with mean values 1.58 ± 2.68, indicating the potential impacts of PAHs on the water quality in Chaohu Lake watershed. SSD models were built using Log-normal, Log-logistical, BurrIII and Rewibull equations for 8 PAHs. BurrIII based PAF value for BaP was higher than 5% in 7 sampling sites, and the values of PAF for remaining PAHs were generally low. The values of msPAF_{RA} for mixture PAHs in water samples were generally higher than those of msPAF_{HU}. The results of joint probability curves (JPC) for environmental exposure concentration and toxicity data of 8 PAHs also suggest low ecological risks of PAHs in water of Chaohu Lake watershed. The results of three risk assessment modes also showed that higher risks of heavy weight molecular PAHs than those of light weight molecular PAHs to the water environment. Furthermore, there were negligible impacts of individual PAH compound on the water quality of Chaohu Lake watershed, but the mixture of PAHs posed high risks on the ecological system.

Keywords

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Ecological Risk, Risk Quotients (RQ), Species Sensitivity Distribution (SSD), Probability Risk Assessment (PRA)

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



Open Access

¹Guangzhou GRG Metrology & Test (Hefei) CO., LID., Hefei Anhui

²School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei Anhui

³Anhui Academy of Environmental Science Research, Hefei Anhui

⁴School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei Anhui

School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui Email: wangjz2@grgtest.com

1. 引言

生态风险评价是指环境中存在一种或多种外来污染物的胁迫时,对造成或可能引起不利于生态效应 的可能性评价,对于生态系统管理而言至关重要[1][2]。是继人体健康风险评价而发展的一个新的研究热 点。随着人们对生态环境质量要求的不断提高,风险评价内容和方法也在不断深入发展,从简单的商值 比较法到当前多种方法和技术共用。其中商值法(risk quotients, RQ)是判定某一浓度化学污染物是否具有 潜在有害影响的半定量生态风险评价方法,一般需要知道这一污染物的环境基准或者环境标准,并根据 RO 值对特定环境暴露浓度下存在的风险进行划分不同等级,如无风险、低风险、或高风险。例如在研究 重金属时人们常用富集因子、地质累积指数等方法[3],这些方法均为 RQ 法。随着毒理暴露试验的研究 深入和加强,越来越多污染物的独立效应,尤其是剂量-效应的实验数据的累积,为人为发展更多的生 态风险评价方法提供了基本的依据和数据,同时这些研究中逐渐增加了数学方法尤其统计学方法。物种 敏感性分布模型(sensitivity species distribution, SSD)即是结合了毒理学和数学而发展的一种评价生态风险 的方法[4] [5]。该模型首先通过研究污染物的暴露剂量与效应关系,并利用数学方法描述该效应关系的分 布特征, 根据这一特征来预测真实环境暴露浓度下可能影响的物种比例(正向法), 同时亦可以确保绝大生 态系统中物种数量(如 95%)以上,而预测环境暴露浓度,并据此制定环境质量标准(反向法) [6]。在这些 研究中人们逐步发现影响特定化合物的生态风险因素很多,简单的 RO 法和剂量 - 效应关系无法完全认 识污染物的生态风险。因此概率风险评价法(probabilistic risk assessment, PRA)逐步得到人们的关注[7] [8], 即综合考虑暴露浓度和效应浓度的变异性和不确定性,全面了解环境暴露浓度和毒理数据的分布特征后, 采用随机运算,建立二者的概率密度函数,构建二者的联合概率曲线(joint probability curves, JPC),并进 一步计算联合曲线的重叠面积,获取再次环境暴露浓度分布下引起受到影响的物种比例。

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类有多个苯环组成的不饱和芳香烃,在自然界 中因其来源广泛而大量存在于环境介质中[9]。通常认为 PAHs 是来自于有机质不完全燃烧,因此人类活 动如煤炭、石油、木柴、秸秆和烟草等燃烧过程中会产生大量 PAHs,另外自然森林火灾、火山喷发、微 生物作以及地质成岩作用等过程亦可产生大量 PAHs [10]。各种活动产生的 PAHs 释放至环境中会通过各 种地球化学过程进入环境介质中,水生环境是 PAHs 重要的存储库,进入水生环境的 PAHs 会通过各种 化学、物理和生物过程在系统内进行物质循环转化。同时 PAHs 是一类典型致癌、致畸和致突变的半挥 发性有机污染物,其存在严重威胁着生态系统和人体健康。尤其近年来,我国经济快速发展,消耗大量 化石类能源,产生排放了大量 PAHs,均估算我国每年排放的 PAHs 量占全球较高比重,并呈现增加趋势。 逐渐增加的 PAHs 排放严重威胁了我国环境质量,特别是水生环境质量,近年来的研究均表明,我国水 体均受到不同程度 PAHs 污染[11] [12], 个别区域水体已严重受到 PAHs 污染影响[13]。基于 PAHs 对水 生环境的生态影响,已有相关报道。如石璇等通过测定天津地区 48 个地表水样中 8 种 PAHs,和收集 6 至 38 种水生生物的 LC50 数据,通过面积和联合概率曲线两种概率风险评价方法评价了 PAHs 的相对生 态风险[14]。郭广慧等通过收集整理全国地表水体中 PAHs 的含量,并收集美国 EPA AQUIRE ECOTOX 数据库里的相关毒性数据,构建了累计概率分布模型,评价了 8 种 PAHs 的生态风险[1]。刘良等通过收 集 8 种 PAHs 的毒性数据,以此构建了物种敏感性分布模型,并评估了红枫湖、黄河、白洋淀等流域水 体中 PAHs 的生态风险[15]。因此加大水体中 PAHs 的生态风险评价及预警对于保护水生生态系统和人体 健康具有重要意义。

因此,本研究以巢湖流域为例,分别构建了 RQ、SSD 和 PRA 三种评价模型,并对主要支流和湖区 水体中 PAHs 的生态风险进行评价,并进一步评价了单一污染物和混合物联合风险,为认识巢湖水体 PAHs 污染和管理提供科学依据。

2. 材料与方法)

2.1. 样品采集与分析

共采集巢湖湖区、主要支流和入湖口 62 个表层水体样品(图 1),水样样品运至实验室后立刻通过玻璃纤维膜(0.7 μ m)过滤去除颗粒物,取 1 L 过滤后的水样用二氯甲烷连续液液萃取 3 次,合并萃取液,用无水硫酸钠去除残留的水分后,浓缩并加入正己烷交换溶剂,再浓缩至 1 mL,通过硅胶层析柱净化样品后,浓缩加入内标定容至 0.5 mL,用 GC-MS 定量。巢湖水体 PAHs 含量如表 1 所示,PAHs 总浓度(Σ_{17} PAHs)分布如图 1 所示,详见文献[16]。

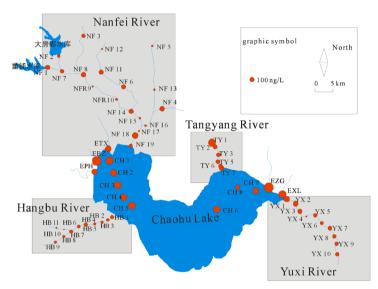


Figure 1. The spatial distribution of total concentration of PAHs in waters collected from Chaohu Lake watershed (the area of circle refers the concentration)

图 1. 巢湖水体各采样点中 PAHs 总浓度分布图(圆面积代表浓度大小)

2.2. 商值法构建

RQ 法是一种简单保守的生态风险表征方法,通过比较特定污染物的暴露浓度和环境建议阈值的大小,并计算二者之间的比值是否大于 1 而判断环境暴露浓度下该污染物是否存在潜在的生态风险[17]。一般情况下,这种 RQ 法做出的生态风险评价主要为单一化合物的定性评价,本研究中环境建议阈值采用的是最大允许浓度(maximum permissible concentration, MPC) [18],由于数据缺乏,共收集 10 种 PAHs 的 MPC值(表 1),根据环境暴露浓度和 MPC值计算 RQ值,并确定每一个化合物 RQ值的概率分布,采用蒙特卡罗随机取样 10,000次,确定在 95%置信水平条件下计算 RQ 概率分布。同时考虑到 PAHs 是混合污染物,我国前期执行的地表水水质标准(GHZB1-1999)中规定 I、II、III 类水域 BaP 标准值为 2.8 ng/L [19],为了能了解混合物导致的生态风险,本研究采用毒性当量因子(toxicity equivalency factor, TEF)将各化合物进行转化为 BaP 毒性当量,最终计算总混合物的联合风险商值(mRQ),如公式(1)和(2)。

$$TEQ = \sum TEF_i \times C_i \tag{1}$$

$$mRQ = \frac{TEQ}{BaP_{TRV}}$$
 (2)

其中 TEQ 为 BaP 毒性当量, C_i 为 i 化合物的环境暴露浓度,各化合物的 TEF 值列于表 1 中,BaP_{TRV} 为 水体中 BaP 的环境阈值,本研究取 2.8 ng/L。所计算得到的 mRQ 并进一步通过蒙特卡罗随机取样,拟合 mRQ 的分布特征,确定巢湖流域水体中 PAHs 的污染状况。所有蒙特卡罗随机取样和分布特征拟合在 Crystal Ball 2.0 中完成。

Table 1. The concentrations in waters from Chaohu Lake watershed, maximum permissible concentration (MPC), and toxicity equivalency factor (TEF) for individual PAH compound

表 1. 巢湖水体中 PAHs 的浓度(ng/L)及水体中 PAHs 的最大允许浓度(MPC, ng/L)和毒性当量因子

	检出率(%)	最大值	最小值	算术均值	MPC^a	TEF^b	
萘	Nap	100	89.1	1.2	23.9	1200	0.001
苊烯	Ace	62.3	7.8	$<$ RL a	1.7		0.001
苊	Ac	77	9.7	<rl< td=""><td>2.6</td><td></td><td>0.001</td></rl<>	2.6		0.001
芴	Fl	93.4	39	<rl< td=""><td>6.7</td><td></td><td>0.001</td></rl<>	6.7		0.001
菲	Phe	98.4	156	<rl< td=""><td>23.6</td><td>300</td><td>0.001</td></rl<>	23.6	300	0.001
蒽	Ant	91.8	31.8	<rl< td=""><td>3.2</td><td>70</td><td>0.01</td></rl<>	3.2	70	0.01
荧蒽	Flu	95.1	56.3	<rl< td=""><td>12.8</td><td>300</td><td>0.001</td></rl<>	12.8	300	0.001
芘	Pyr	86.9	70.5	<rl< td=""><td>16.3</td><td></td><td>0.001</td></rl<>	16.3		0.001
苯并[a]蒽	BaA	78.7	24.4	<rl< td=""><td>4.3</td><td>10</td><td>0.1</td></rl<>	4.3	10	0.1
崫	Chr	88.5	27.1	<rl< td=""><td>6.8</td><td>340</td><td>0.01</td></rl<>	6.8	340	0.01
苯并[b]荧蒽	BbF	59	29.6	<rl< td=""><td>6.4</td><td>40</td><td>0.1</td></rl<>	6.4	40	0.1
苯并[k]荧蒽	BkF	62.3	27.8	<rl< td=""><td>5.4</td><td></td><td>0.1</td></rl<>	5.4		0.1
苯并[a]芘	BaP	60.7	27.9	<rl< td=""><td>2.9</td><td>50</td><td>1</td></rl<>	2.9	50	1
苝	Per	54.1	5.2	<rl< td=""><td>1.8</td><td></td><td>0.001</td></rl<>	1.8		0.001
茚并[1, 2, 3-c, d]芘	IcdP	57.4	30.8	<rl< td=""><td>3.9</td><td>40</td><td>0.1</td></rl<>	3.9	40	0.1
二苯并[a,h]蒽	DahA	54.1	11.3	<rl< td=""><td>2.2</td><td></td><td>1</td></rl<>	2.2		1
苯并[g, h, j]菲	BghiP	75.4	52.7	<rl< td=""><td>5.8</td><td>30</td><td>0.01</td></rl<>	5.8	30	0.01
总浓度	$\Sigma_{17}PAHs$	100	456.6	5.7	113		

注: ^aMPC 数据来源于[18]; ^bTEF 数据来源于[23]。

2.3. PAHs 的 SSD 模型的构建

2.3.1. SSD 模型的构建框架

SSD 的基本原理是通过一组敏感性生物毒性数据来描述该污染物的毒性分布特征,并根据这一分布特征来预测或推导其它物种受影响的可能性。模型的构建前提认为可获取的毒性数据是来自这个分布的样本。可以用来估算该分布的参数。鉴于此:研究者可以收集整理不同物种的毒性数据,并将这些数据按大小顺序进行排列,计算累积概率,进一步选择模型进行拟合分布。所以 SSD 模型的构建主要包括:1)毒性数据的收集;2)数据的整理和转化;3)分布模型的拟合和选择;4)确定单一污染物的环境阈值,并计算 RQ 值;5)根据环境暴露浓度确定单一污染物影响物种比例(PAF);6)计算复合污染物的累计潜在影响比例(mPAF)。

2.3.2. 毒性数据收集

考虑到实际环境中生物暴露主要以慢性暴露为主,一般研究采样慢性毒性数据进行 SSD 模型的构建,然而多数污染物的慢性数据相对缺乏,无法构建一个合理的 SSD 模型,通常采样急慢性比(acute-chronic ratio, ACR)转化,依次构建相应的 SSD 模型。但研究亦表明,同一污染物对同一生物的 ACR 值差别较大,因此采用唯一的 ACR 值可导致预测结果的不确定性[4]。本研究在检索 PAHs 毒性数据时发现,慢性毒性数据极少,无法构建 SSD 模型,为了避免因 ACR 转化导致的误差,因此本研究采用急性毒性数据(LC50和 LD50)构建 SSD,所收集的毒性数据均从美国 EPA ECOTOX 数据库获得(http://www.epa.gov/ecotox/)。检索过程中主要通过化合物、暴露时间以及暴露方式等作为选择标准,暴露时间小于 10 天。

最终获得沉积物中 8 个单一 PAHs 包括 Nap, Ac, Fl, Phe, Ant, Flu, Pyr 和 BaP 的急性毒性数据 (表 2)。其中 Nap 共收集到 37 个物种 180 个毒性数据, Ac 获得了 19 个物种 63 个毒性数据, Fl 获得了 11 个物种 31 个毒性数据, Phe 获得了 22 个物种 96 个毒性数据, Ant 获得了 13 个物种 61 个毒性数据, Flu 获得了 43 个物种 220 个毒性数据, Pyr 获得了 18 个物种 57 个毒性数据, 以及 BaP 获得了 8 个物种 24 个毒性数据。物种涉及到藻类;脊椎动物;无脊椎动物;鱼类;两栖类和甲壳类生物,同一生物不同毒理数据取几何均值,不同生物的毒理数据最小值、最大值、均值和方差均呈现在表 2 中。

Table 2. Statistics of toxicity data for 8 PAH compounds (unit: ng/L)
表 2.8 种 PAH 毒性数据统计特征(单位: ng/L)

	总数据个数	物种数	最小值	最大值	算术均值	几何均值	标准偏差
Nap	180	37	8.42	176,000	15,700	4080	37,100
Ac	63	19	220	3600	1280	904	1070
Fl	31	11	302	38,500	5720	2270	11,000
Phe	96	22	27.1	13,600	1360	403	3080
Ant	61	13	7.64	397	94.3	41.7	123
Flu	220	43	0.1	54,700	2180	64.3	9760
Pyr	57	18	0.622	17,700	1780	50.6	4780
BaP	24	8	1.02	63,900	11,700	327	22,100

2.3.3. 模型的拟合

分别采用 Log-normal,Log-logistical,BurrIII 和 Rewibull 模型对 8 种 PAHs 的毒性数据进行拟合,分别获得拟合方程的参数,拟合效果(回归系数 R^2 和残差平方和 SSE),并根据 R^2 和 SSE 评价拟合效果,同时计算出每个拟合方程下导致生态系统 5%物种受到影响时的环境浓度,即 HC_5 。

为了计算混合污染物的联合生态风险,计算了 msPAF 值,由于污染物的毒理作用机理缺乏足够认识,因此人们常假设两种情况:

1) 毒理作用相同,采用浓度加和的方式进行计算 *ms*PAF,该方法是通过 HU 对数据进行无量纲转化 [7],即:

$$HU_i = \frac{C_i}{X_i} \tag{3}$$

$$\sum HU = \sum HU_{i} \tag{4}$$

$$msPAF_{HU} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} exp \left(-\frac{\left[\left(log(\sum HU) \right) \right]^{2}}{2\sigma^{2}} \right)$$
 (5)

其中 C_i 和 X_i 分别为化合物 i 的环境暴露浓度和毒理几何均值, σ 为所有化合物毒理数据对数转化后的标准偏差。

2) 毒理作用方式不同,采用效应相加(Response Addition)方式计算 msPAF,即为 $msPAF_{RA}$,分别计算出化合物 i 在特定环境暴露浓度下的 PAF,值,然后根据方程(6)计算 $msPAF_{RA}$

$$msPAF_{RA} = 1 - \prod_{n} (1 - PAF_i)$$
(6)

所有的数据处理在 Excel 2010 中完成,模型拟合在 Matlab 中实现。

2.4. PRA 模型构建

根据化合物的环境暴露浓度和毒理浓度,分别建立其概率密度曲线,并二者绘制于同一图中,即联合概率曲线,计算重叠部分面积,可获得在此环境暴露浓度的分布下受到影响的物种比例[14] [20]。本研究分布对 8 种具有毒理数据的 PAHs 的数据进行对数转化,建立环境暴露浓度和毒理浓度的正态分布概率密度函数,然后进一步进行计算重叠面积。所有的模型构建和重叠面积计算在 Matlab 中实现。

3. 结果与讨论

3.1. 基于 RO 的风险评价

基于 MPC 计算而得到的 10 种 PAHs 的 RQ 分别为 0.02 ± 0.02 (Nap), 0.079 ± 0.089 (Phe), 0.046 ± 0.066 (Ant), 0.041 ± 0.042 (Flu) 0.43 ± 0.48 (BaA), 0.02 ± 0.014 (Chr), 0.16 ± 0.21 (BbF), 0.058 ± 0.093 (BaP), 0.097 ± 0.16 (IcdP)和 0.19 ± 0.34 (BghiP)。因此根据 RQ 值巢湖流域水体中 10 种 PAHs 的生态风险大小依次为: BaA > BghiP > BbF > IcdP > Phe > BaP > Ant > Flu > Chr > Nap,因此高分子量 PAHs 导致的生态危害要大于低分子量 PAHs。除了 5 个采样点 BaA 的 RQ 值超过 1 之外,其他均小于 1,因此巢湖流域水体受到 PAHs 的污染导致的生态风险较低。通过蒙特卡罗 10,000 次随机取样进行拟合发现,10 种 PAHs 的 RQ 的 $5\%\sim95\%$ 置信区间分别为 $0.012\sim0.041$ ng/L (Nap); $0.018\sim0.056$ ng/L (Phe); $0.11\sim0.21$ ng/L (Ant); $0.0097\sim0.036$ ng/L (Flu); $0.38\sim0.50$ ng/L (BaA); $0.0030\sim0.016$ ng/L (Chr); $0.21\sim0.32$ ng/L (BbF); $0.0095\sim0.035$ ng/L (BaP): $0.17\sim0.28$ ng/L (IcdP)和 $0.25\sim0.37$ ng/L (BghiP),且所有化合物的 RQ 值均符合对数正态分布(图 2)。

而根据 TEF 转化计算的混合物 mRQ 值 1.58 ± 2.68 ,其中 23 个样品的 mRQ 值大于 1.0,最大值为 17.9 (丙子河河口),可见巢湖流域水体中 PAHs 的复合污染较为严重,可导致一定的生态安全,尤其河流入湖口处 PAHs 污染可导致一定的生态风险,但杭埠河的复合污染风险最小。不同采样区域的 mRQ 值分别为:南淝河水体 1.79 ± 1.74 ,杭埠河水体 0.53 ± 0.35 ,烔炀河水体为 2.42 ± 3.19 ,裕溪河水体 0.065 ± 0.044 ,巢湖湖区 1.54 ± 0.95 ,主要河流入湖口 3.71 ± 5.73 。蒙特卡罗模拟显示,mRQ 符合对数正态分布(图 3),其 95% 置信区间为 $0.89 \sim 2.27$ 。

3.2. 基于 SSD 模型的生态风险评价

3.2.1. SSD 模型的拟合

所有毒性数据经处理后计算累积概率并绘制浓度-累积概率分布图(图2),并分别选择了Log-normal、

Log-logistical、BurrIII 和 Rewibull 模型进行拟合,结果如表 3 所示,总体而言,采用 Log-logistical、BurrIII 和 Rewibull 模型拟合效果较好, R^2 均到达 0.97 以上,且 SSE 较小。除 Nap、Phe 和 Flu 采用 Log-normal 模拟效果较差为, R^2 小于 0.90,其它化合物在进行 SSD 拟合时,与其它模型拟合差别不明显。预测的 HC5 总体而言,低分子量 PAHs 具有较高的 HC5 值,说明对生态系统影响较小,而高分子量 PAHs 的 HC5 值较低,最低可以达到 0.16 μ g/L (BurrIII 模型预测 BaP 的 HC5),反映了这些污染物对生态系统潜在危害较大。另外结果亦显示通过 Log-normal 模型预测的 HC5 值较小,而 BurrIII 模型预测的 HC5 值较大。且估算出的 HC5 浓度与先前研究比较发现,本研究中预测的 Nap 和 Ac 的 HC5 值远远大于吴艳阳等人的预测结果,但 Pyr 和 BaP 的 HC5 值则小于他们预测结果[21]。蒋丹烈等人预测的 Nap、Ac 和 Flu 的 HC5 浓度低于本研究结果,Ant、Pyr 和 BaP 等 HC5则高于本研究[22],但本研究与刘良等人预测的 8 种 PAHs 的全物种 HC5 数据较为接近[15]。不同研究者预测同一污染物的 HC5 差别较大,主要取决于 SSD 拟合时数据的选择和处理以及模型的选择等[4]。而由于至今未有证据证明 SSD 符合某类特定的分布规律[4] [7] [15],因此只要达到理想的拟合效果和预测水平,均可以接受。本研究为了计算采样点各样品中 8 种 PAHs 的生态风险,选择 BurrIII 模型进行计算 PAF 值。

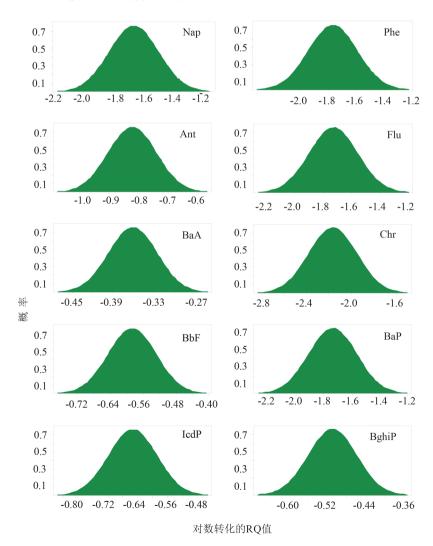


Figure 2. The distribution characteristic of RQ values for 10 PAH compounds 图 2. 10 种 PAHs 的 RQ 值分布特征

Table 3. Distribution equations and HC_5 values of SSD models表 3. SSD 模型拟合方程和 HC_5 计算

模型	拟合方程	SSE^a	R^2	$HC_5^{\ b}$	备注
Nap					
Log-normal	Y = 0.34X - 0.73	0.55	0.81	196.8	数据需要转化
Log-logistical	$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{X - 3.61}{0.38}\right)}$	0.03	0.99	309.8	数据需要转化
BurrIII	$Y = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{642.7}{X}\right)^{0.8945}\right]^{3.749}}$	0.02	0.99	513.0	数据不需转化
Reweibull	$Y = \exp\left(-\frac{519.4}{X^{0.80}}\right)$	0.02	0.99	629.1	数据不需转化
Ac					
Log-normal	Y = 0.73X - 1.68	0.03	0.98	234.4	数据需要转化
Log-logistical	$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{X - 2.98}{0.28}\right)}$	0.03	0.98	143.1	数据需要转化
BurrIII	$Y = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{537.9}{X}\right)^{1.333}\right]^{1.751}}$	0.03	0.98	881.8	数据不需转化
Reweibull	$Y = \exp\left(-\frac{1211}{X^{1.10}}\right)$	0.03	0.97	223.0	数据不需转化
Fl					
Log-normal	Y = 0.44 X - 1.00	0.07	0.92	243.4	数据需要转化
Log-logistical	$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{X - 3.39}{0.39}\right)}$	0.03	0.97	174.4	数据需要转化
BurrIII	$Y = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{49.99}{X}\right)^{0.7701}\right]^{13.49}}$	0.05	0.97	304.6	数据不需转化
Reweibull	$Y = \exp\left(-\frac{223.2}{X^{0.7473}}\right)$	0.02	0.97	320.1	数据不需转化
Phe					
Log-normal	Y = 0.43X - 0.61	0.26	0.85	34.3	数据需要转化
Log-logistical	$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{X - 2.54}{0.28}\right)}$	0.03	0.98	51.9	数据需要转化
BurrIII	$Y = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{161.1}{X}\right)^{1.278}\right]^{2.098}}$	0.03	0.98	65.3	数据不需转化

Continued					
Reweibull	$Y = \exp\left(-\frac{294.3}{X^{1.04}}\right)$	0.03	0.98	82.3	数据不需转化
Ant					
Log-normal	Y = 0.43X - 0.20	0.04	0.96	3.81	数据需要转化
Log-logistical	$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{X - 1.64}{0.41}\right)}$	0.01	0.99	2.53	数据需要转化
BurrIII	$Y = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{60.1}{X}\right)^{1.16}\right]^{0.78}}$	0.01	0.99	2.23	数据不需转化
Reweibull	$Y = \exp\left(-\frac{10.4}{X^{0.73}}\right)$	0.02	0.98	5.50	数据不需转化
Flu					
Log-normal	Y = 0.36X - 0.12	0.74	0.68	2.97	数据需要转化
Log-logistical	$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{X - 1.75}{0.30}\right)}$	0.02	0.99	7.36	数据需要转化
BurrIII	$Y = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{59.59}{X}\right)^{1.881}\right]^{0.7357}}$	0.03	0.99	6.90	数据不需转化
Reweibull	$Y = \exp\left(-\frac{34.0}{X^{0.98}}\right)$	0.03	0.99	11.9	数据不需转化
Pyr					
Log-normal	Y = 0.21X + 0.14	0.07	0.95	0.373	数据需要转化
Log-logistical	$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{X - 1.59}{0.82}\right)}$	0.02	0.98	0.150	数据需要转化
BurrIII	$Y = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{0.0354}{X}\right)^{0.3838}\right]^{9.988}}$	0.01	0.99	0.548	数据不需转化
Reweibull	$Y = \exp\left(-\frac{2.52}{X^{0.37}}\right)$	0.01	0.99	0.630	数据不需转化
BaP					
Log-normal	Y = 0.16X + 0.11	0.01	0.98	0.422	数据需要转化
Log-logistical	$Y = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{X - 2.50}{1.41}\right)}$	0.02	0.97	0.0223	数据需要转化
BurrIII	$Y = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{0.1801}{X}\right)^{0.2393}\right]^{4236}}$	0.02	0.97	0.160	数据不需转化
Reweibull	$Y = \exp\left(-\frac{2.27}{X^{0.22}}\right)$	0.01	0.97	0.283	数据不需转化

注: aSSE 为残差平方和; HC_5 ,单位为 $\mu g/L$; c 数据需要对数转化。

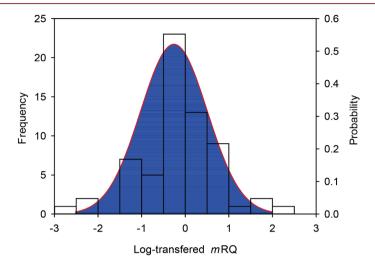


Figure 3. The distribution of mRQ for PAHs in waters collected from Chaohu Lake watershed

图 3. 巢湖流域水体中 mRQ 的分布特征

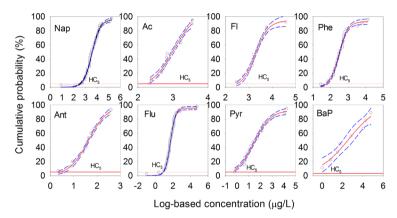


Figure 4. Cumulative probability of toxicity data for 8 PAH compounds **图 4.** 8 种 PAHs 的毒性数据累积分布概率

3.2.2. 基于 SSD 模型预测巢湖流域生态风险

基于 BurrIII 模型拟合方程计算得到的巢湖流域水体各采样点 8 种 PAHs 的 PAF 值如图 4,可以清楚地看出 PAF 从极低值(<10⁻⁴⁰%)到大于 5%之间,低分子量 PAHs 如 Nap、Ac、Fl、Phe 四个化合物的 PAF 值一般都低于 10⁻¹⁰%,反映了这些化合物对巢湖流域生态系统影响较小,其中一方面在于它们毒理数据值(如 LC₅₀或者 HC₅)较大,而另一方面在于巢湖流域水体中环境暴露浓度低,因此对生态系统的威胁较小。但 Ant、Flu 和 Pyr 三个化合物的 PAF 值亦较低,一般小于 10⁻²%,但明显高于前四个 PAHs 的 PAF值,反映了它们存在潜在的生态安全风险,由于本研究 SSD 模型构建时选取的数据为 LC₅₀或者 EC₅₀,均为致死率数据,如果选择其它暴露终端指标,如 DNA 损伤、基因突变性、致癌性、以及遗传性等,则当前的暴露浓度可能造成一定的危害。另外 BaP 的 PAF 值均大于 1%(除 NF13 外),其中 7 个点的 PAF大于 5%,反映了 BaP 对巢湖流域的影响较大,部分采样点处可造成 5%以上的物种收到影响。

分别根据 HU 加和法和 RA 法计算了 8 种 PAHs 的联合生态风险($\frac{1}{8}$ 4),结果显示通过 HU 加和法评价的巢湖流域水体中联合风险 msPAF_{HU} 为 $4.7 \pm 8.8 \times 10^{-2}$,而明显低于 RA 法估算的风险 msPAF_{RA},其值为 2.0 ± 2.8 。总体而言 HU 加和法评价的联合风险要显著低于 RA 法,约高于 RA 法估算结果 1~3 个数

量级,HU 加和法计算的联合风险均低于 10^{-1} ,而 RA 法估算的联合生态风险有 35 个样品高于 1.0,先前的研究亦发现类似的规律,即 HU 加和法评价联合风险要低于 RA 法估算风险[7] [15]。不同区域采样点的联合风险亦存在较大的差异性,其中主要河流入湖口处样品中含有的联合风险较大,HU 加和法计算入湖口处的风险值为 $1.2\pm1.9\times10^{-1}$,同样 RA 法计算的联合风险为 3.9 ± 5.8 。但是 HU 加和法计算的联合风险显示杭埠河风险最大,为 $7.5\pm8.9\times10^{-3}$,而 RA 法计算的联合风险则显示出裕溪河水体样品联合风险最小,为 $4.5\pm2.2\times10^{-2}$ 。由于 HU 加和法认为污染物之间的毒理作用方式相同,因此采用浓度加和方式计算,而 RA 法则认为污染物之间的毒理作用方式不同,采用效应加和的方式计算联合毒性。

Table 4. PAF, msPAF_{HU} and msPAF_{RA} values for PAHs in waters collected from Chaohu Lake watershed 表 4. 巢湖流域不同区域水体 PAF、msPAF_{HU}和 msPAFRA

	南淝河	杭埠河	烔炀河	裕溪河	巢湖湖区	入湖口	巢湖流域
Nap	$(1.5 \pm 5.2) \times 10^{-13}$	$(1.4 \pm 2.0) \times 10^{-15}$	$(1.0 \pm 1.7) \times 10^{-13}$	$(0.85 \pm 1.2) \times 10^{-13}$	$(3.3 \pm 2.2) \times 10^{-12}$	$(3.5 \pm 4.5) \times 10^{-12}$	$(1.0 \pm 2.3) \times 10^{-12}$
Ac	$(1.1 \pm 1.7) \times 10^{-11}$	$(1.3 \pm 4.4) \times 10^{-12}$	$(2.4 \pm 3.8) \times 10^{-11}$	$(1.1 \pm 1.6) \times 10^{-11}$	$(2.8 \pm 1.9) \times 10^{-10}$	$(2.4 \pm 3.2) \times 10^{-10}$	$(1.0 \pm 1.9) \times 10^{-10}$
Fl	$(0.45 \pm 1.8) \times 10^{-39}$	$(1.0 \pm 1.9) \times 10^{-43}$	$(1.1 \pm 2.4) \times 10^{-35}$	$(3.3 \pm 9.5) \times 10^{-37}$	$(6.5 \pm 5.6) \times 10^{-35}$	$(5.5 \pm 1.6) \times 10^{-32}$	$(0.87 \pm 6.5) \times 10^{-32}$
Phe	$(1.5 \pm 2.9) \times 10^{-10}$	$(1.2 \pm 1.2) \times 10^{-9}$	$(2.3 \pm 3.5) \times 10^{-8}$	$(5.1 \pm 5.2) \times 10^{-9}$	$(4.9 \pm 2.5) \times 10^{-8}$	$(1.2 \pm 2.7) \times 10^{-7}$	$(2.7 \pm 1.1) \times 10^{-8}$
Ant	$(1.0 \pm 1.0) \times 10^{-2}$	$(1.1 \pm 1.9) \times 10^{-2}$	$(1.2 \pm 0.73) \times 10^{-2}$	$(7.1 \pm 3.4) \times 10^{-3}$	$(1.8 \pm 0.50) \times 10^{-2}$	$(2.3 \pm 3.3) \times 10^{-2}$	$(1.3 \pm 1.6) \times 10^{-2}$
Flu	$(2.0 \pm 2.5) \times 10^{-2}$	$(3.6 \pm 2.4) \times 10^{-4}$	$(9.4 \pm 4.9) \times 10^{-4}$	$(5.0 \pm 2.4) \times 10^{-4}$	$(3.2 \pm 1.6) \times 10^{-3}$	$2.0 \pm 1.9) \times 10^{-3}$	$(1.0 \pm 1.4) \times 10^{-3}$
Pyr	$(1.2 \pm 2.0) \times 10^{-2}$	$(1.6 \pm 2.2) \times 10^{-3}$	$(5.0 \pm 3.5) \times 10^{-2}$	$(4.2 \pm 1.3) \times 10^{-2}$	$(3.6 \pm 3.2) \times 10^{-2}$	$(0.69 \pm 1.0) \times 10^{-1}$	$(3.1 \pm 5.1) \times 10^{-2}$
BaP	3.2 ± 1.5	2.0 ± 0.83	4.8 ± 2.9		2.9 ± 2.0	5.3 ± 6.4	3.4 ± 3.2
ms PAF $_{ m HU}$	$(0.85 \pm 1.4) \times 10^{-2}$	$(7.5 \pm 8.9) \times 10^{-3}$	$(6.1 \pm 4.9) \times 10^{-2}$	$(3.5 \pm 1.9) \times 10^{-2}$	$(1.1 \pm 0.63) \times 10^{-2}$	$(1.2 \pm 0.19) \times 10^{-1}$	$(4.7 \pm 8.8) \times 10^{-2}$
$msPAF_{RA}$	1.9 ± 1.9	1.6 ± 1.1	2.7 ± 3.0	$(4.5 \pm 2.2) \times 10^{-2}$	2.4 ± 2.0	3.9 ± 5.8	2.0 ± 2.8

3.3. 基于 PRA 模型的生态风险评价

分别计算出 8 种 PAHs 的环境暴露浓度和毒理浓度的独立风险概率,并将两组数据置于同一坐标轴上,绘制 JPC 曲线,计算出重叠面积,据此得到在此环境暴露浓度分布下可导致的受影响生物比例。根据 PRA 模型分别计算了 8 种 PAHs 的环境暴露浓度与毒理浓度分布的 JPC 值(图 5),可以清楚看出 8 个污染物的 JPC 值均较低,均低于 5% (即 JPC < 0.05),其中出 Pyr 的 JPC 值最大,约 3%的物种可能受到影响; BaP 计算得到的 JPC 值亦较大,可造成 2.6%的物种受到影响,而 Ac 的 JPC 值最小,为 2.6×10⁻¹⁴,对巢湖流域生态系统的影响较小。

3.4. 比较三种水体 PAHs 生态风险评价模型

本研究分别应用了风险商、SSD 和 PRA 三种模型预测了巢湖流域水体中 PAHs 的生态风险,不同的模型,在构建时存在较大差异,所需要的数据收集和整理亦有差别,最终得到的评价结果也有一定差异性。其中 RQ 法时一种定性评价方法,需要知道评价目标污染物的环境基准浓度(如 NOEC 或 MPC),并根据这一标准浓度计算出环境暴露浓度下,是否 RQ 值大于 1 来判断其是否存在生态风险,同时本方法

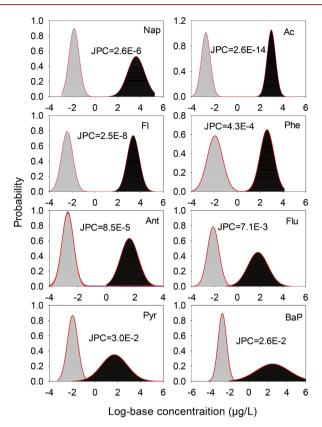


Figure 5. Probability distributions and joint probability curves for the exposure concentrations and toxicity data for 8 PAH compounds in waters collected from Chaohu Lake watershed

图 5.8 种 PAHs 的环境暴露浓度和毒理浓度的联合概率曲线(JPC)

不能给出受影响的物种比例。本研究中评价了 10 种 PAHs 的 RQ 值,结果揭示了所有污染物的 RQ 值均小于 1,且高分子量的 PAHs 对水生环境的影响较大。而 SSD 模型和 PRA 模型需要收集大量目标污染物的毒理数据,并根据这些毒理数据进行拟合,获得相应的分布概率,根据累积概率计算 PAF 值。SSD 模型则认为毒性数据的分布是没有特定分布函数,仅根据拟合效果进行判定,同时 SSD 可以通过正向法和方向法来评价环境基准和受影响物种比例,本研究中选取的 8 种 PAHs 采用了多个曲线进行拟合,并最终结合 BurrIII 模型评价了巢湖流域环境暴露浓度下的 PAF 值,结果显示除 BaP 外其它 7 种 PAHs 对巢湖生态系统影响较小,均低于 5%,但 BaP 可能对部分区域存在一定的生态风险,与 RQ 法相似,高分子量 PAHs 对巢湖流域影响较大,而低分子量 PAHs 的影响较小。PRA 法需要一定数量的环境暴露浓度,并根据环境暴露浓度和毒理浓度进行对数正态分布检验,绘制环境暴露浓度和毒理浓度的联合概率曲线,计算出重叠面积。本研究中采用此方法评价了 8 种 PAHs 的 PAF 值,结果显示在此环境暴露浓度分布下,Pyr 和 BaP 可导致 3%和 2.6%物种受到影响,而其它污染物的影响较小,与前两种方法相似,低分子量 PAHs 对巢湖流域影响较小,而高分子量 PAHs 对生态系统影响较大。但本方法难以评价污染物的混合效应。

同时为了评价污染物的混合效应,RQ 法采用 TEF 转化,计算了 mRQ 值,而 SSD 则分别计算了 $msPAF_{HU}$ 和 $msPAF_{RA}$,为了比较三种方法的差异性,mRQ 的计算过程简单,易于操作,但不能给出具体 受影响物种比例,而 $msPAF_{HU}$ 和 $msPAF_{RA}$ 计算复杂,但能给出确切的受影响物种比例。本研究评价的联合生态风险显示,mRQ 和 $msPAF_{RA}$ 获得的风险较大,而 $msPAF_{HU}$ 风险较小,但三者与 $\Sigma_{17}PAH$ 浓度均呈

现显著的相关关系(图 6),因此污染物的总浓度在一定程度上反映了其对当地环境的影响。同时 mRQ 和 $msPAF_{RA}$ 的评价结果一致,但与 $msPAF_{HU}$ 存在一定差异性,比如 $msPAF_{HU}$ 的结果显示杭埠河水体中 PAHs 的联合风险最小,但 mRQ 和 $msPAF_{RA}$ 结果则认为裕溪河的联合风险最大。

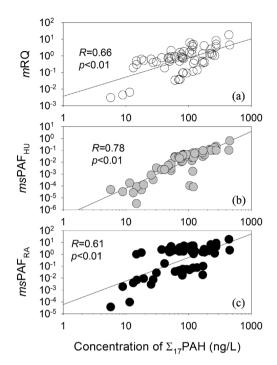


Figure 6. The relationships between Σ_{17} PAHs against mRQ (a), msPAF_{HU} (b) and msPAF_{RA} (c) 图 6. Σ_{17} PAHs 与 mRQ、msPAF_{HU} 和 msPAF_{RA} 的相关关系

4. 结论

- 1) 相比较低分子量 PAHs, 巢湖流域水体中高分子量 PAHs 具有较高的生态风险;
- 2) 单一 PAHs 具有较低的生态风险,但混合物的联合风险较高,可能对水生环境造成影响;
- 3) PAHs 对入湖口出水体影响较大, 其次为烔炀河、湖区南淝河, 对裕溪河水体影响最小:
- 4) RQ 法简单但仅给出半定量结果; SSD 和 PRA 法能给出具体的风险大小和影响的物种比例,但需要大量污染物的毒性数据。同时三种方法获得的结果具有较好的一致性。

基金项目

国家自然科学基金(No. 41773096 和 21777001); 安徽省重点研究和开发计划(201904a07020070); 安徽省科技重大专项(16030801118, 18030801106)。

参考文献

- [1] 郭广慧,等.中国地表水体多环芳烃含量分布特征及其生态风险评价[J].中国科学:地球科学,2012,42(5):680-691.
- [2] He, W., et al. (2014) Ecological Risk Assessment and Priority Setting for Typical Toxic Pollutants in the Water from Beijing-Tianjin-Bohai Area Using Bayesian Matbugs Calculator (BMC). Ecological Indicators, 45, 209-218. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.04.008
- [3] Wang, J.-Z., et al. (2016) Occurrence, Source Identification and Ecological Risk Evaluation of Metal Elements in Sur-

- face Sediment: Toward a Comprehensive Understanding of Heavy Metal Pollution in Chaohu Lake, Eastern China. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**, 307-314. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5246-4
- [4] Xu, F.-L., et al. (2015) Key Issues for the Development and Application of the Species Sensitivity Distribution (SSD) Model for Ecological Risk Assessment. Ecological Indicators, 54, 227-237. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.02.001
- [5] Wheeler, J.R., et al. (2002) Species Sensitivity Distributions: Data and Model Choice. Marine Pollution Bulletin, 45, 192-202. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00327-7
- [6] 赵晨,等.巢湖流域和太湖流域沉积物中苄氯菊酯和高效氰戊菊酯的生态风险评价[J].环境科学学报,2016,36(1):27-37.
- [7] Qin, N., et al. (2013) Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Water from a Large Chinese Lake Based on Multiple Indicators. Ecological Indicators, 24, 599-608. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2012.08.019
- [8] Liu, A.-X., Xue, L.-D., Liao, S.-L. and Zhou, H. (2009) Probabilistic Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from Yellow Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 83, 681-687. https://doi.org/10.1007/s00128-009-9870-x
- [9] Wang, J.Z., Zhu, C.Z. and Chen, T.H. (2013) PAHs in the Chinese Environment: Levels, Inventory Mass, Source and Toxic Potency Assessment. *Environmental Science—Processes & Impacts*, 15, 1104-1112. https://doi.org/10.1039/c3em00070b
- [10] Xu, S.S., Liu, W.X. and Tao, S. (2006) Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in China. Environmental Science and Technology, 40, 702-708. https://doi.org/10.1021/es0517062
- [11] Chen, Y.Y., Zhu, L.Z. and Zhou, R.B. (2006) Characterization and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Surface Water and Sediment from Qiantang River, China. *Journal of Hazardous Materials*, **1143**, 207-214.
- [12] Zhang, Z.L., et al. (2004) Phase Association of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Minjiang River Estuary, China. The Science of the Total Environment, 323, 71-86. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.09.026
- [13] Guo, W., et al. (2007) Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water, Suspended Particulate Matter and Sediment from Daliao River Watershed, China. Chemosphere, 68, 93-104. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.072
- [14] 石璇, 等. 天津地区地表水中多环芳烃的生态风险[J]. 环境科学学报, 2004, 24(4): 619-624.
- [15] 刘良, 等. 应用物种敏感性分布评估多环芳烃对淡水生物的生态风险[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(5): 647-654.
- [16] 刘大超, 等. 基于逸度方法评价巢湖流域 PAHs 在水体-沉积物间扩散过程[J]. 环境科学学报, 2018, 38(3): 930-939.
- [17] Hill, R.A., et al. (2000) Level of Detail in Ecological Risk Assessments. Marine Pollution Bulletin, 40, 471-477. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00036-9
- [18] Crommentuijn, T., et al. (2000) Maximum Permissible and Negligible Concentrations for Some Organic Substances and Pesticides. *Journal of Environmental Management*, **58**, 297-312. https://doi.org/10.1006/jema.2000.0334
- [19] 国家环境保护总局. 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.
- [20] Wang, X.-L., et al. (2002) Characterizing and Comparing Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Tianjin Wastewater-Irrigated Area. Environmental Research, 90, 201-206. https://doi.org/10.1016/S0013-9351(02)00026-9
- [21] 吴艳阳, 等. 沉积物中多环芳烃的生态风险评价法研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(2): 544-556.
- [22] 蒋丹烈,胡霞林, 尹大强. 应用物种敏感性分布法对太湖沉积物中多环芳烃的生态风险分析[J]. 生态毒理学报, 2011, 6(1): 60-66.
- [23] Wang, J.-Z., *et al.* (2014) Trace Organic Pollutants in Sediments from Huaihe River, China: Evaluation of Sources and Ecological Risk. *Journal of Hydrology*, **512**, 463-469. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.03.012