流溪河水体多环芳烃的污染特征及其对淡水生物的生态风险

李　斌[1,2], 解启来[1,2*], 刘昕宇[1,2,3], 汤嘉骏[1,2]

（1.华南农业大学资源环境学院，广州 510642；2.土壤环境与废物资源农业利用广东高校重点实验室，广州 510642；3.珠江流域水环境监测中心，广州 510611）

摘　要：利用自动固相萃取-气相色谱/质谱技术，研究广州市流溪河流域18个采样点水体中16种优控PAHs的污染水平、组成特征，并进行生态风险评估。结果表明，水体中PAHs总量在107.5~672.0 ng·L^{-1}之间，平均含量为185.9 ng·L^{-1}；就组成特征而言，水体中PAHs以2环（23.4%）、3环（51.8%）和4环（15.2%）为主；与国内外其他河流水体相比，ΣPAHs含量水平处于较低水平。通过构建8种常见PAHs对淡水生物的物种敏感性分布曲线，计算出8种PAHs对不同淡水生物的5%危害浓度（HC_5）及其预测无效应浓度（PNEC）；进而分析了8种PAHs的生态风险，并对比脊椎动物和无脊椎动物对8种PAHs的敏感性差异。通过评估流溪河水体中PAHs的联合生态风险，8种PAHs对所有物种的生态风险大小依次为苯并[a]芘>蒽>荧蒽>菲>萘>芘>芴>苊；而且8种PAHs对无脊椎动物的毒性与生态风险明显高于脊椎动物。与其他水体相比，流溪河水体中PAHs确实存在一定的生态风险，但尚较低。

关键词：多环芳烃；物种敏感性分布；淡水生物；生态风险评价；流溪河

中图分类号：X171.5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1672-2043(2014)02-0367-08　　doi:10.11654/jaes.2014.02.023

Pollution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Species Sensitivity Distributions in the Liuxi River, South China

LI Bin[1,2], XIE Qi-lai[1,2*], LIU Xin-yu[1,2,3], TANG Jia-jun[1,2]

(1.The College of Natural Resources and Environment of South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Waste Reuse in Agriculture of Guangdong Higher Education Institutes, Guangzhou 510642, China; 3.The Pearl River Water Environment Monitoring Center, Guangzhou 510611, China)

Abstract: Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in water is critical to water quality. In this study, 16 priority PAHs in water samples(n=18) collected from the Liuxi River, a drinking water source of Guangzhou city, were measured using automatic solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometer(GC-MS). Their ecological risks to aquatic organisms were evaluated by Species Sensitivity Distributions (SSD). Total concentrations of 16 PAHs ranged from 107.5 ng·L^{-1} to 672.0 ng·L^{-1}, with a mean value of 185.9 ng·L^{-1}, which was lower than those reported for other river waters in both China and other countries. The PAHs in the water samples were dominated by 3-ring(51.8%), followed by 2-ring(23.4%) and 4-ring(15.2%) components. The ecological risk of PAHs to all species decreased in order of benzo (a) pyrene>anthracene>fluoranthene>phenanthrene>naphthalene>pyrene>fluorene>acenaphthene. The toxicities and ecological risks of PAHs were significantly higher to invertebrates than to vertebrates. However, the risk quotient values of PAHs to all speices were below 0.5, suggesting relatively low risks of PAHs in the water of Liuxi River .

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; species sensitivity distributions; freshwater organisms; ecological risk assessment; Liuxi River

多环芳烃（PAHs）是由矿物燃料（煤、石油、天然气等）、木材、纸以及其他含碳氢化合物不完全燃烧或在还原气氛下热解形成的，通过环境介质（大气、水、生物体等）能够长距离迁移并长期存在于环境中，进而给人类健康和环境带来严重危害，因此，引起了人们极大的重视[1]。有研究表明，作为优先控制污染物的16种PAHs，在我国环境介质中广泛存在，自然水体更是普遍遭受PAHs的威胁，且部分水体污染严重[2]。

流溪河流域位于广州市北部，干流全长156 km，

收稿日期：2013-08-21

基金项目：水利部948项目（201111）

作者简介：李　斌（1988—），男，湖南衡阳人，硕士研究生，主要从事环境污染化学研究。E-mail：libin18008@163.com

* **通信作者**：解启来　E-mial：xieql@scau.edu.cn

是唯一一条全流域流经广州的主要河流，也是广州重要的饮用水源保护地。2000 年以前，广州市 60%的城市生活用水来自流溪河。2010 年西江引水工程建成通水后，广州市供水水源格局有所调整，但流溪河仍然是从化、花都、白云区的主要供水水源地以及广州市中心城区主要饮用水备用水源地（《广州市供水总体规划》，2007—2020 年）。因此，流溪河水质直接关系到广州人民的切身利益。

本研究采用自动固相萃取-气相色谱/质谱技术测定流溪河水体 PAHs 的含量水平及组成特征，并且利用物种敏感性分布曲线（Species Sensitivity Distributions，SSDs）这一新型生态评价方法[3]，探讨水体中 PAHs 对水生生物的潜在生态毒性危害，以期对流溪河流域水体中持久性有机污染物的环境管理和综合治理提供基础数据[4]。

1 材料与方法

1.1 样品采集

流溪河水域水体中 PAHs 类有机污染物含量较为稳定，且在 1 月最为接近平均水平[5]，因此，2013 年 1 月布置了流溪河上游（流溪河水库-温泉镇）4 个、中游（从化市区-神岗镇-太平镇）从化市 8 个、下游（钟落潭镇-竹料镇-人和镇-江高镇）白云区 4 个和汇入珠江口（珠江鸦岗大桥）2 个，共 18 个采样点（图 1）。采集水样时将采样器瓶口浸入距水面 0.1 m 左右，自然盛满后立即加入 NaN_3（0.5 g·L^{-1}）以抑制微生物作用，再用磨口塞塞紧，用锡箔纸封口。运回实验室 4 ℃保存，24 h 内用 0.7 μm 玻璃纤维滤膜过滤。

1.2 样品预处理

取已过滤水样 1 L，参照美国 EPA 525 方法进行质量控制和质量保证（SW-846，USAEPA，1986），加入一定浓度回收率指示物萘-d_8、二氢苊-d_{10}、菲-d_{10}、䓛-d_{12}、苝-d_{12}，用 6 mol·L^{-1} 的盐酸调节 pH 小于 2，再加入 1%的甲醇溶液混匀，经 C18 小柱富集[6]。设定 ASPE-799 固相萃取仪对水样的全自动处理流程如下：依次用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 丙酮、10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化 C18 固相萃取小柱；以 10 mL·min^{-1} 的流速，富集完成后用氮气干燥（同时抽真空）固相萃取柱 45 min，之后用 3 mL 丙酮和 3 mL 二氯甲烷洗脱固相萃取柱中的目标物于浓缩管中；最后用氮气浓缩洗脱液至约 0.5 mL，加入 100 μL 内标六甲基苯并用乙酸乙酯定容至 1 mL，摇匀转移至 GC-MSD 分析。

PAHs GC-MSD 分析条件：Agilent 7890-5975C，DB-5MS 色谱柱（325 ℃，30 m×250 μm× 0.25 μm）；采用无分流进样，进样量 1 μL；载气为高纯氦气；进样口温度 280 ℃；检测器温度 290 ℃；采用程序升温，初始温度 50 ℃，保持 4 min，以 8 ℃·min^{-1} 升至 300 ℃，保持 5 min。全扫描（定性）和选择离子（定量）模式同时采集，全扫描质量范围为 45.0~550.0，其中选择离子扫描的特征离子详见表 1。

1.3 加标回收实验

采用水样加标回收试验，验证方法灵敏度和精密

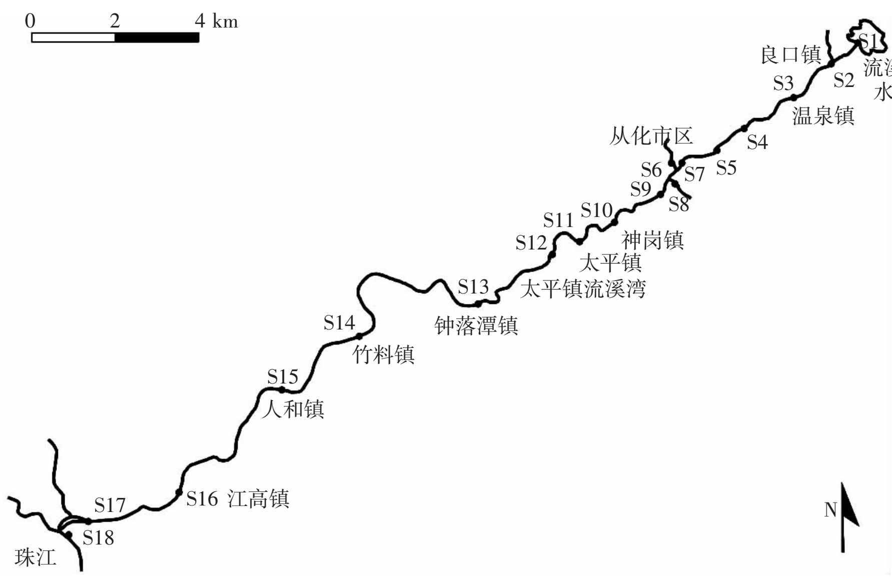

图 1 流溪河流域采样点分布

Figure 1 Sampling sites in the Liuxi River

度。在超纯水中添加多环芳烃混合标准品，添加水平为 0.1 μg·L^{-1}，5 次平行测定后得到回收率在 73.6%~99.7%之间，相对标准偏差为 0.59%~10.49%，检出限为 0.026~8.772 ng·L^{-1}，具有较好的准确度和精密度。最终结果均经回收率校正。

1.4 生态风险评价

1.4.1 SSDs 法

目前，广泛用于前瞻性生态毒理学风险评估和环境质量标准（EQS）制定的方法是物种敏感度分布法（Species Sensitivity Distributions, SSDs）[7]，它已被列于欧盟风险评价技术导则（Technical Guidance Document on risk assessment, TGD）的标准方法中，被美国环境保护署研究者推荐用于特定生物的保护[8]。这个统计模型通过结合已有的物种数据库和公共文献的毒理数据（NOEC 或 EC_{50} 等），使用此概率风险评估方法，选用一个分布对点进行参数拟合，得到 SSD 曲线[9]。

利用 SSDs 方法评价污染物的生态风险的步骤如下：（1）毒理数据的获取与处理；（2）SSD 曲线拟合；（3）5%危害浓度 HC_5（Hazardous Concentration for 5% of species）与预测无效应浓度（PNEC，predicted no-effect concentration）的计算，评估单一污染物的生态风险；（4）计算多种污染物累计潜在影响，评估多种污染物的联合生态风险[10]。

1.4.2 毒理数据的获取与处理

主要毒性数据来自美国环保署 EPA ECOTOX 数据库（http://www.epa.gov/ecotox/），选取相关污染物的水生生物的急性/慢性毒性数据，本实验主要使用慢性毒性数据（NOEC 等）构建 SSD 曲线拟合。受试生物物种至少涵盖 3 个营养级（如藻类、甲壳类、鱼类），种类数不小于 8 个[11]。数据的处理遵循以下原则：所有数据均换算为统一单位（μg·L^{-1}）；对于同一物种在同一条件（暴露时间、水的类型、温度、气压）下得到的不同数据，选取其最小值；对于同一物种的不同数据取几何平均；最终将用于拟合的每种数据控制在 16~20 个，保证各污染物数据个数均匀。最后，得到流溪河水体中 8 种最常见 PAHs 毒性数据[12]（表 2）。

1.4.3 SSDs 拟合

将得到的毒理数据（浓度值，都已换算为统一单位 μg·L^{-1}）进行对数变换，并对这些数据进行参数拟合即可得到 SSD 物种敏感性分布曲线。目前，常用的 SSDs 参数拟合形式有 Log-normal、Log-logistic 和 Burr Ⅲ等。其中 BurrⅢ型拟合曲线是一种较灵活的分布函数，对物种敏感性数据拟合特性相对其他几种拟合曲线较好[13]，且在澳大利亚和新西兰的环境风险评价和环境质量标准制定中被推荐使用[14]。因此，本研究使用 BurrⅢ型分布作为 SSDs 的拟合曲线。

BurrⅢ型参数拟合方程为：

$$F(x)=\frac{1}{\left[1+\left(\frac{b}{x}\right)^{c}\right]^{k}} \tag{1}$$

式中：x 为环境浓度，μg·L^{-1}；b、c、k 为函数的 3 个参数（下同）。

当 k 趋于无穷大时，BurrⅢ分布模型可变化为 ReWeibull 分布方程：

$$F(x)=\exp\left(\frac{\alpha}{x^{\beta}}\right) \tag{2}$$

当 c 趋于无穷大时，则变化为 RePareto 分布方程：

$$F(x)=\exp\left(\frac{x}{x_o}\right)^{\theta},I\{x\leqslant x_o\}(\text{式中 } x_o,\theta>0) \tag{3}$$

在实际应用中，当 k 值大于 100 时，则应用 ReWeibull 分布函数进行拟合；当 c 值大于 80 时，则利用 RePareto 分布。澳大利亚联邦科学和工业研究组织 CSIRO（Australia′s Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization）提供了该方法的说明以及相关的计算软件 BurrliOZ（CSIRO，2008）[10]。

1.4.4 HC_5 和 PNEC 的计算

在 SSD 方法中，一般使用 5%累积概率的污染物浓度（HC_5）作为一个可以保护生态系统中绝大部分生物物种的污染物浓度水平；在 SSD 拟合曲线上对应 5%累积概率的污染物浓度即为 HC_5[15]。BurrⅢ分布模型计算 $HC(q)$ 的方程为：

表 1 各 PAHs 的特征离子

Table 1 Characteristic ions of PAH compounds

化合物	特征离子	化合物	特征离子	化合物	特征离子	化合物	特征离子
萘	128,51,129	菲	178,176,179	苯并[a]蒽	228,226,229	苯并[a]芘	252,253,250
苊烯	152,76,151	蒽	178,179,176	䓛	228,229,114	茚并[1,2,3-cd]芘	276,277,274
苊	154,153,76	荧蒽	202,203,200	苯并[b]荧蒽	252,253,250	二苯并[a,h]蒽	278,279,276
芴	166,165,167	芘	202,200,203	苯并[k]荧蒽	252,253,250	苯并[ghi]苝	276,277,138

表2 8种多环芳烃毒性数据(μg·L⁻¹)

Table 2 Toxicity data of eight PAHs to organisms(μg·L⁻¹)

项目	萘	苊	芴	菲	蒽	荧蒽	芘	苯并[a]芘
鱼类	10 000 791 650 345.6 50 50	1700 670 580 520 410	820 62.5	500 178 100 50 8	12 000 000 9968 10.6	50 000 2020 250 4.8	1000 200 31.5	10 000 18.2 1 1
两栖动物	1700 320				55	30.6 11.0	140	500 125
甲壳类	10 000 600 300	678 500 26 14	62.5 366 212	60 48 5.5	40 22.3 3	12.5 1.4 1.3	16.6 8.2 2	12 0.02
软体动物	65.7 30	380 10	5600 10	400 100	200 2.6	10 10	20 20	500 10
昆虫、蜘蛛类	2810 1750	240 140 60 27	2350 290	10 000 490	37 6	20	20 20	252.3 5
蠕虫	3800	3600	1000 245	419 10	17	115 5.3	11.7	1000
其他无脊椎动物	2700		120 100	200 4.5	95	100 23.6	1000	1000 10
藻类	4150 695	322 100	14 000 1670	2740 870	50 3	80 19	100 100	250 000 5
其他植物	2000	1880	2000	710 658	10	166 100	1000	50

$$HC(q)=\frac{b}{\left[\left(\frac{1}{q}\right)^{\frac{1}{k}}-1\right]^{\frac{1}{c}}} \qquad (4)$$

SSD方法中另一个重要指标——预测无效应浓度(Predicted no-effect concentration,PNEC)的计算,采用SSD曲线5%概率所对应的的浓度(HC_5)除以评价因子(Assessment factor,AF),如式(5)所示。该PNEC意味着污染物浓度低于此浓度时,可以保护95%以上的生物免受污染物的不利影响。

$$\mathrm{PNEC}=\frac{\mathrm{HC}_5}{AF} \qquad (5)$$

式中:AF值参考欧盟风险评价技术指南取5[16]。

1.4.5 多种污染物累积潜在生态风险计算

SSDs曲线的优势在于能够计算多种污染物的混合生态风险。根据污染物对生物毒性作用机制相同或不同,可分别采用浓度加和或效应加和模型。然后将得到风险商(Risk quotient,RQ)与1进行比较,若$RQ<1$则表示污染物风险较低,若$RQ\geqslant1$则表示污染物对水环境生物存在高风险,且RQ值越大风险越高。

对于水体中同时存在的不同污染物,将具有相同作用机制的、符合浓度加和模型的混合物以危害指数(Hazard index,HI)表征其风险[16],如式(6):

$$HI=\sum_{i=1}^{n}\frac{El_i}{Al_i} \qquad (6)$$

式中:El_i为组分i的暴露水平;Al_i为组分i的环境可接受水平。若暴露水平以测定环境浓度(Measured environmental concentration,MEC)表示,环境可接受水平以PNEC表征,则El_i/Al_i值即为组分i的风险商,混合风险商即为单个组分风险商之和。

若水体中的污染物为不同作用机制的混合物,则整体效应符合独立作用模型[16],混合效应的计算如式(7):

$$E(C_{Mix})=1-\prod_{i=1}^{n}[1-E(C_i)] \qquad (7)$$

式中:$E(C_{Mix})$为混合物在各组分加和浓度下的效应;$E(C_i)$为组分i在浓度C_i下的效应。

2 结果与讨论

2.1 PAHs的含量与分布

本研究检测水体中共16种美国EPA优控PAHs

（表 3），其含量（∑PAHs）在 107.5~672.0 ng·L^{-1} 之间（算术平均值为 185.9 ng·L^{-1}）。从流溪河地表水PAHs组成来看（图 2），主要以低环化合物为主，其中 3 环 PAHs 丰度最高，为 51.8%；2 环和 4 环 PAHs 丰度相差不大，分别为 23.4%和 15.2%；5 环 PAHs 含量较低，为 9.6%；而 6 环 PAHs 在 18 个采样点均未检出。最高浓度出现在 15 号采样点，该点距人和镇中心城区较近，且上游 200 m 处有一江边公园，人类活动频繁。大量生活污水与工业废水的输入是该点 PAHs 浓度陡增的主要原因。

通过与国内外其他河流 PAHs 含量对比（进行对比的不同研究区域化合物总和略有不同，大部分为 16 种，其中有一个为 11 种，具体已在图 3 中注明）见图 3。流溪河流域与黄河中下游[17]PAHs 含量水平相当，远低于长江武汉段[18]、北京通惠河[19]和台湾高屏溪[20]，高于华北滦河[21]、美国密西西比河[22]和法国塞纳河[23]。PAHs 的这种含量区域差异反映了人类活动与工业发展对自然环境的影响。长江武汉段、北京通惠河和台湾高雄市高屏溪因毗邻人口密集区，人类活动频繁、

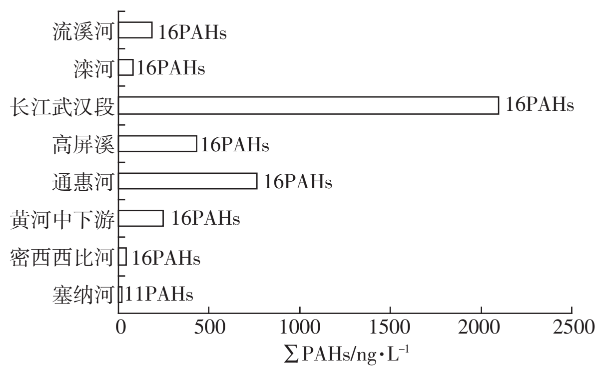

图 3　与其他河流地表水多环芳烃总量的比较

Figure 3　Comparisons of PAHs concentrations in water from different regions

工业发展和城市化水平高，其 PAHs 含量则相对较高。而像河北滦河流域和位于美国人口较少的中部地区的密西西比河，由于人类活动相对少、工业化程度相对低，PAHs 污染也较轻。作为一个重要的饮用水源地，流溪河污染虽没有通惠河、长江武汉段严重，但已见轻度污染，急需做好污染防治工作。

表 3　流溪河水体中 PAHs 的含量特征

Table 3　Concentrations of PAHs in water samples from the Liuxi River

化合物	含量范围/ng·L^{-1}	平均值/ng·L^{-1}	相对标准偏差/%	化合物	含量范围/ng·L^{-1}	平均值/ng·L^{-1}	相对标准偏差/%
萘（NAP）	27.8~93.1	43.6	7.27	苯并[a]蒽（BaA）	ND~9.1	6.1	1.94
苊烯（ANY）	ND~146.0	18.5	5.72	䓛（CHR）	ND	ND	
苊（ANA）	5.1~87.9	11.2	6.97	苯并[b]荧蒽（BbF）	ND~10.4	7.7	9.06
芴（FLU）	12.8~320.4	34.6	3.66	苯并[k]荧蒽（BkF）	ND~8.2	5.8	9.71
菲（PHE）	10.1~33.0	17.0	8.69	苯并[a]芘（BaP）	ND~11.0	10.0	7.65
蒽（ANT）	14.2~17.4	15.0	10.49	茚并[1,2,3-cd]芘（IPY）	ND	ND	
荧蒽（FLT）	7.4~14.6	8.8	7.24	二苯并[a,h]蒽（DBA）	ND	ND	
芘（PYR）	5.7~14.6	7.5	7.22	苯并[ghi]苝（BPE）	ND	ND	
∑PAHs	107.5~672.0	185.9					

注：ND 表示未检出，下同。

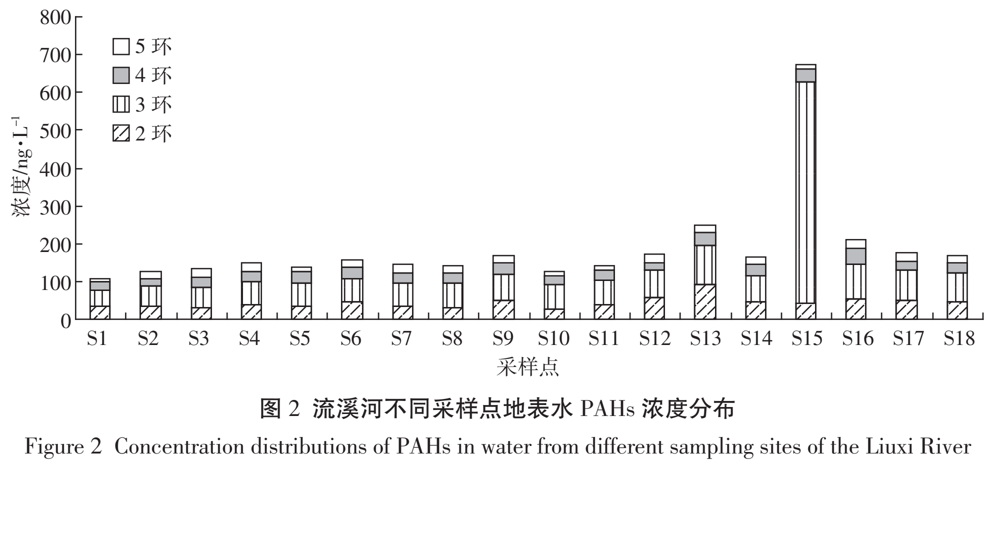

图 2　流溪河不同采样点地表水 PAHs 浓度分布

Figure 2　Concentration distributions of PAHs in water from different sampling sites of the Liuxi River

表 4 利用 BurrliOZ 对 SSD 拟合参数的计算结果

Table 4 SSD parameters calculated by BurrliOZ

生物类别	萘				苊			
	拟合曲线	函数参数及数值			拟合曲线	函数参数及数值		
全部物种	BurrⅢ	2912.729(b)	1.682(c)	0.362(k)	BurrⅢ	826.465(b)	1.806(c)	0.360(k)
脊椎动物	ReWeibull	39.288(α)	0.686(β)		ReWeibull	2.78×10^{8}(α)	3.084(β)	
无脊椎动物	BurrⅢ	5495.426(b)	2.653(c)	0.189(k)	ReWeibull	13.696(α)	0.663(β)	
生物类别	芴				菲			
	拟合曲线	函数参数及数值			拟合曲线	函数参数及数值		
全部物种	BurrⅢ	241.021(b)	0.851(c)	1.392(k)	BurrⅢ	345.519(b)	1.041(c)	0.635(k)
脊椎动物	—	—	—	—	BurrⅢ	234.877(b)	2.028(c)	0.381(k)
无脊椎动物	BurrⅢ	197.796(b)	1.003(c)	1.218(k)	ReWeibull	6.557(α)	0.528(β)	
生物类别	蒽				荧蒽			
	拟合曲线	函数参数及数值			拟合曲线	函数参数及数值		
全部物种	ReWeibull	3.948(α)	0.499(β)		ReWeibull	4.206(α)	0.551(β)	
脊椎动物	ReWeibull	3.764(α)	0.244(β)		ReWeibull	4.555(α)	0.407(β)	
无脊椎动物	ReWeibull	6.010(α)	0.783(β)		BurrⅢ	10.218(b)	1.142(c)	1.138(k)
生物类别	芘				苯并[a]芘			
	拟合曲线	函数参数及数值			拟合曲线	函数参数及数值		
全部物种	BurrⅢ	4.162(b)	0.734(c)	4.170(k)	BurrⅢ	30.085(b)	0.455(c)	1.238(k)
脊椎动物	ReWeibull	60.596(α)	0.904(β)		ReWeibull	2.485(α)	0.341(β)	
无脊椎动物	BurrⅢ	4.809(b)	1.066(c)	2.927(k)	BurrⅢ	1062.032(b)	65.238(c)	0.004(k)

注：α、β、b、c、k 均表示函数参数，—表示数据不够无法计算，下同。

2.2 生态风险分析

2.2.1 SSDs 法拟合结果

通过 BurrliOZ 软件得到 SSDs 拟合参数的计算结果见表 4。在实际计算中，BurrliOZ 软件根据参数所处不同范围，而选择不同的分布曲线进行拟合，体现了 BurrⅢ型分布模型较其他模型的优势。

2.2.2 8 种 PAHs 对不同生物的 HC_5 值及其比较

8 种 PAHs 对不同类别生物的 HC_5 值见表 5。在分析不同类型污染物对同一种淡水生物以及同一种污染物对不同淡水生物的毒性效应时，如 HC_5 值越小，则毒性效应越大。通过对各污染物 HC_5 的对比，可以得到 8 种 PAHs 的毒性效应顺序为：对全部物种，苯并[a]芘>蒽>荧蒽>菲>芘>苊>萘>芴；对脊椎动物（鱼和两栖动物），苯并[a]芘>蒽>荧蒽>菲>芘>萘>苊；对无脊椎动物（包括甲壳类、昆虫蜘蛛类、软体动物、蠕虫以及其他无脊椎动物），苯并[a]芘>荧蒽>蒽>芘>菲>苊>萘>芴。其中脊椎动物的 HC_5 值明显高于无脊椎动物，表明 8 种 PAHs 对无脊椎动物的毒性效应明显高于脊椎动物，这也与随自然界食物链营养级增高，富集作用更加明显、耐受能力更强的理论相符合。而 8 种 PAHs 中，显然苯并[a]芘的毒性是最强的，它对淡水生物的 HC_5 值比毒性较弱的萘和芴低出 2 个数量级。

表 5 8 种 PAHs 对淡水生物的 HC_5 值（$\mu g\cdot L^{-1}$）

Table 5 HC_5 values of PAHs for freshwater organisms（$\mu g\cdot L^{-1}$）

化合物	全部物种	脊椎动物	无脊椎动物
萘	21.29	42.55	13.85
苊	8.27	383.23	9.91
芴	22.20	—	18.59
菲	3.75	4.84	4.41
蒽	1.73	2.55	2.43
荧蒽	1.85	2.80	1.09
芘	3.89	27.84	2.80
苯并[a]芘	0.18	0.58	0.02

其次，通过对比急性与慢性数据的分析结果[10,13]可以发现，采用急性数据得到的结果明显高于慢性数据，这表明急性数据虽然相对更容易得到，但它明显低估了 PAHs 的潜在风险。同时，数据的选取也很关键，受试生物物种至少涵盖 3 个营养级（如藻类、甲壳类、鱼类），种类数不小于 8 个，数据总数控制在 16~20 个，保证各污染物数据个数均匀可靠。

2.2.3 流溪河水体中 PAHs 的生态风险评估

研究表明 PAHs 的致毒机理为 PAHs 进入机体

经代谢活化后生成有毒的中间产物,这些中间产物都将不可逆地损伤细胞的大分子物质（如 DNA，蛋白质、脂质),符合浓度加和模型,故采用式(6)计算流溪河水体中各 PAHs 累积潜在生态风险,其中暴露水平以 MEC 表示,取值为表 3 中各 PAHs 平均值,具体结果见表 6。可以看出,菲和蒽在较低暴露浓度下,脊椎动物与无脊椎动物的 *HI* 值相差不大。表明在该浓度范围,脊椎动物与无脊椎动物对菲和蒽的敏感性基本相同。而除菲和蒽以外,脊椎动物与无脊椎动物对其他 PAHs 的 *HI* 值存在明显差异,且无脊椎动物 *HI* 值远高于脊椎动物。在流溪河水域全部物种中各PAHs危害指数依次为苯并[a]芘>蒽>荧蒽>菲>萘>芘>芴>苊,表明该水域苯并[a]芘是 *HI* 贡献最高的污染物,应为此水域优先控制污染物。对该水域的风险商 *RQ* 分析(表 7),仅无脊椎动物 $RQ\geqslant1$。因此,表明就整体来看,流溪河流域污染物风险较低(RQ=0.4),但对水环境中无脊椎动物而言,仍存在高风险(RQ=2.6),且主要贡献来自于苯并[a]芘(HI=2.5)。所以,该水域预防的重点在于苯并[a]芘对无脊椎动物的危害。

2.2.4 不同水体中的多环芳烃对不同类别淡水生物的影响

流溪河与滦河、高屏溪、通惠河等[19-21]不同水体相比(表 7),流溪河与滦河同属于污染较轻的低风险水体;而高屏溪、通惠河的 $RQ\geqslant1$,PAHs 类污染物对水环境生物存在较高风险。高屏溪和通惠河的 $\sum$PAHs 分别为 430 ng·L^{-1} 和 762.343 ng·L^{-1}，通惠河的 PAHs 总量高于高屏溪,但 *RQ* 值低于高屏溪,主要是因为高危害指数的苯并[a]芘类化合物浓度较高。总体来说,流溪河水域水体存在一定的生态风险,主要会对水体中无脊椎类动物造成危害。但与其他水域相比,流溪河还是属于污染较轻的低风险水体。

3　结论

(1)流溪河水域水体中 $\sum$PAHs 含量在 107.5~672.0 ng·L^{-1} 之间,算术平均值为 185.9 ng·L^{-1};且主要以低环化合物为主，其中 2 至 4 环 PAHs 占 $\sum$PAHs 的 90.4%。与国内外其他水体相比,属于轻度污染。

(2)通过 SSD 曲线拟合得到的 HC_5 值,可以分析不同污染物对同一类别淡水生物以及同一污染物对不同类别淡水生物的生态毒性效应；且 HC_5 值越小,生态毒性效应越大。通过对 8 种 PAHs 的 HC_5 值对比,结果表明 PAHs 对无脊椎动物的毒性明显高于脊椎动物。

(3)利用 SSD 对流溪河水体实测数据进行风险评估,结果显示就整体来看,整个流溪河流域污染物风险较低,但对水环境中无脊椎动物而言,仍存在高风险,且主要来自于苯并[a]芘。

(4)SSD 物种敏感性分布曲线在国际上已被广泛应用于生态风险评价与环境质量标准的制定,在我国也将会有更广阔的应用前景。

表 7　不同水体中的多环芳烃联合风险(*RQ*)

Table 7　Joint risks of PAHs in different surface water

项目	全部物种	脊椎动物	无脊椎动物
流溪河	0.402	0.156	2.635
滦河	0.081	0.052	0.096
高屏溪	3.203	1.173	21.269
通惠河	1.284	0.565	6.736

参考文献:

[1] Wang Y L, Xia Z H, Liu D, et al. Multimedia fate and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coking industry city in Northern China[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 181:115-121.

[2] 程家丽, 黄启飞, 魏世强, 等. 我国环境介质中多环芳烃的分布及其生态风险[J]. 环境工程学报, 2007, 1(4):138-143.
CHENG Jia-li, HUANG Qi-fei, WEI Shi-qiang, et al. A review on distribution and risks of pollution from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in China [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(4):138-143.

[3] Gottschalk F, Nowack B. A probabilistic method for species sensitivity distributions taking into account the inherent uncertainty and variability of effects to estimate environmental risk[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2013, 9(1):79-86.

[4] Guo G H, Wu F C, He H P, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of PAHs in surface waters of China[J]. *Science China-Earth Sciences*, 2012, 55(6):914-925.

表 6　流溪河水体 PAHs 含量及其对不同类别淡水生物的影响

Table 6　Contents of PAHs and their potential effects on different freshwater organisms in the Liuxi River

项目		萘	苊	芴	菲	蒽	荧蒽	芘	苯并[a]芘	*RQ*
浓度		43.6 ng·L^{-1}	11.2 ng·L^{-1}	34.6 ng·L^{-1}	17.0 ng·L^{-1}	15.0 ng·L^{-1}	8.8 ng·L^{-1}	7.5 ng·L^{-1}	10.0 ng·L^{-1}	
HI	全部物种	0.010	0.007	0.008	0.023	0.043	0.024	0.010	0.278	0.402
	脊椎动物	0.005	0.000	—	0.018	0.029	0.016	0.001	0.086	0.156
	无脊椎动物	0.016	0.006	0.009	0.019	0.031	0.040	0.013	2.500	2.635

[5] 李 标. 广州流溪河主要环境控制断面水质达标研究[D]. 南京:河海大学, 2007.
LI Biao. Study on water quality control of Liuxi River in Guangzhou[D]. Nanjing:Hohai University, 2007.
[6] 中华人民共和国卫生部. GB/T5750-8—2006 生活饮用水标准检验方法:有机物指标[S]. 北京:中国标准出版社, 2006.
Ministry of health of PRC. GB/T5750-8—2006 Standard examination methods for drinking water: Organic paramenters[S]. Beijing:China Standards Press, 2006.
[7] Jesenska S, Nemethova S, Blaha L. Validation of the species sensitivity distribution in retrospective risk assessment of herbicides at the river basin scale: The Scheldt river basin case study[J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2013, 20:6070-6084.
[8] Raimondo S, Vivian D N, Delos C, et al. Protectiveness of species sensitivity distribution hazard concentrations for acute toxicity used in endangered species risk assessment[J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 2008, 27(12):2599-2607.
[9] 王 印, 王军军, 秦 宁, 等. 应用物种敏感性分布评估DDT和林丹对淡水生物的生态风险[J]. 环境科学学报, 2009, 29(11):2407-2411.
WANG Yin, WANG Jun-jun, QIN Ning, et al. Assessing ecological risks of DDT and lindane to freshwater organisms by species sensitivity distributions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(11):2407-2414.
[10] 刘 良, 颜小品, 王 印, 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.
LIU Liang, YAN Xiao-pin, WANG Yin, et al. Assessing ecological risks of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) to freshwater organisms by species sensitivity distributions[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2009, 4(5):647-654.
[11] 蒋丹烈, 岳 龙, 马 迪, 等. 应用物种敏感性分布法分析太湖及天目湖水体的生态风险[J]. 环境化学, 2012, 31(3):296-301.
JIANG Dan-lie, YUE Long, MA Di, et al. Ecological risk assessment of water in Taihu Lake and Tianmu Lake using species sensitivity distribution model[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(3):296-301.
[12] Maltby L, Brock T C M, Van den Brink P J. Fungicide risk assessment for aquatic ecosystems:Importance of interspecific variation, toxic mode of action, and exposure regime[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19):7556-7563.
[13] 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.
JIANG Dan-lie, HU Xia-lin, YIN Da-qiang. Ecological risk assessment on polycyclic aromatic hydrocarbons of sediment in Taihu Lake using species sensitivity distributions[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2011, 6(1):60-66.
[14] Hose G C, Van den Brink P J. Confirming the species-sensitivity distribution concept for endosulfan using laboratory, mesocosm, and field data[J]. *Arch Environ Contam Toxico*, 2004, l 47:511-520.
[15] 徐瑞祥, 陈亚华. 应用物种敏感性分布评估有机磷农药对淡水生物的急性生态风险[J]. 湖泊科学, 2012, 24(6):811-821.
XU Rui-xiang, CHEN Ya-hua. Assessing acute ecological risks of organophosphorus pesticides to freshwater organisms by species sensitivity distributions[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2012, 24(6):811-821.
[16] 应光国, 彭平安, 赵建亮, 等. 流域化学品生态风险评价[M]. 北京:科学出版社, 2012:20-22.
YING Guang-guo, PENG Ping-an, ZHAO Jian-liang, et al. Ecological risk assessment of watershed chemicals[M]. Beijing: Science Press, 2012:20-22.
[17] Li G C, Xia X H, Yang Z F. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144:985-993.
[18] Feng C L, Xia X H, Shen Z Y, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Wuhan section of the Yangtze River, China[J]. *Environ Monit Assess*, 2007, 133:447-458.
[19] Zhang Z L, Huang J, Yu G, et al. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 130:249-261.
[20] Doong R, Lin Y T. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan[J]. *Water Research*, 2004, 38, 1733-1744.
[21] 曹治国, 刘静玲, 栾 芸, 等. 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, 2010, 30(2):246-253.
CAO Zhi-guo, LIU Jing-ling, LUAN Yun, et al. Pollution characteristics, risk assessment and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in sediments and water of the Luan River, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(2):246-253.
[22] Zhang S Y, Zhang Q, Shameka D, et al. Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs), polychlorinated biphenyls(PCBs), and pharmaceuticals and personal care products(PPCPs) in Mississippi River water, in New Orleans, Louisiana, USA[J]. *Chemosphere*, 2007, 66:1057-1069.
[23] Fernandes M B, Sicre M A, Boireau A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon(PAHs) distributions in the Seine River and its estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34:857-867.