

松花江水中多环芳烃(PAHs)的环境风险评价

孙清芳^{1,2}, 冯玉杰^{1,2}, 高鹏^{1,2}, 张照韩^{1,2}, 任南琪^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室 哈尔滨 150090 yujief@hit.edu.cn;

2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院 哈尔滨 150090)

摘要:以松花江10个采样点江水中8种多环芳烃(PAHs)的监测质量浓度为基本数据,采用推广风险系数法和健康评价四步法对PAHs进行生态风险评价和人体健康风险评价.结果表明:枯水期和平水期,萘对水生生物的风险最大;风险商表征说明:枯水期PAHs对水生生物存在风险;平水期8种PAHs对水体生态系统的风险影响较低,需要进一步跟踪分析.人体健康评价结果表明:PAHs对人体健康存在风险,但风险值在 $10^{-6} \sim 10^{-7}$,属于可接受范围. PAHs的承纳水平分析表明:松花江水体对于PAHs污染物具有一定承载能力.

关键词:多环芳烃;松花江;生态风险评价;人体健康风险评价

中图分类号:X802.4

文献标志码:A

文章编号:0367-6234(2010)04-0568-05

Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water of the Songhua River

SUN Qing-fang^{1,2}, FENG Yu-jie^{1,2}, GAO Peng^{1,2}, ZHANG Zhao-han^{1,2}, REN Nan-qi^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource & Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, yujief@hit.edu.cn; 2. Dept. of Environmental Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Based on the observed concentration of eight PAHs from water of the Songhua River, generalized risk factor and four-step health risk approach were employed to address the ecological and health risk of PAHs to local aquatic ecosystem. The results show that anthracene was the most toxic compound to aquatic organisms both in low-flow period and mean-flow period. The hazard quotient indicates that the ecological risk of 8 PAHs is high in low-flow period, but low in mean-flow period. The concentration of 8 PAHs probably brings risk to human health, but the risk is in an acceptable range of $10^{-6} \sim 10^{-7}$. The main stream water of the Songhua River is with a certain carrying capacity of PAHs pollution.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); the Songhua River; ecological risk assessment; human health risk assessment

多环芳烃(PAHs)是环境中普遍存在的持久性有机物(POPs),主要来源于化石燃料(煤、石油)和生物质燃料的不完全燃烧^[1],可通过大气、水、食物等多种途径被生物摄取,对生态系统和人体健康造成危害.对于多种污染物共同作用导致的生态危害,目前大多采用推广风险系数方法,该

方法根据质量浓度-响应定量关系的基本形式,定量研究有毒污染的生态危害,是研究生态系统污染效应的重要手段^[2-3].健康风险评价以美国国家科学院(NAS)的成果最为丰富,其模式内容更为通用,适用于各种健康风险评价.1983年NAS提出了健康风险评价的四步法,即危害鉴定(hazard identification)、剂量反应评估(dose-response assessment)、暴露评估(exposure assessment)、风险表征(risk characterization)^[4],目前已被荷兰、法国、日本、中国等许多国家和国际组织采用.

收稿日期:2009-03-10.

基金项目:国家创新研究群体科学基金资助项目(50821002).

作者简介:孙清芳(1978—),女,博士;

冯玉杰(1966—),女,教授,博士生导师;

任南琪(1959—),男,博士生导师,中国工程院院士.

松花江是我国 7 大江河之一,也是中国东北地区的重要河流.近年来随着沿岸化工产业的迅速发展,排放的大量有机废水使水体受到严重污染,已有的监测数据表明:松花江干流不同河段均有 PAHs 检出^[5-7],但目前的研究工作多侧重于污染水平监测和分布特征探讨等,对 PAHs 风险评价的研究较少^[8-10].因此,利用松花江干流 PAHs 的实测数据,对水环境中 PAHs 污染所导致的生态风险和人体健康风险进行评价,开展研究工作具有现实意义,可为流域内饮用水安全和污染治理提供科学依据,为保证松花江流域可持续发展提供基础数据和背景资料.

1 研究方法

1.1 松花江 PAHs 污染实测数据

分别于 2007 年 1 月、2 月和 5 月,沿松花江 10 个站位采集水样,分析了江水中 8 种 PAHs 的含量,见表 1.枯水期 PAHs 平均含量为 3.805 μg/L,平水期为 0.534 μg/L,针对这两个时期 PAHs 污染对水生生物和人体健康引起的风险进行评价.

表 1 松花江水中 8 种多环芳烃含量 μg · L⁻¹

PAH	含量均值	
	枯水期 (1-2 月)	平水期 (5 月)
萘 Nap	1.397	0.153
二氢萘 AcP	0.290	0.021
芴 Flu	0.403	0.026
蒽 AnT	0.608	0.109
菲 PhA	0.256	0.048
荧蒽 FluA	0.380	0.075
芘 Pyr	0.271	0.056
屈 Chr	0.200	0.046
Σ PAHs	3.805	0.534

1.2 生态风险评价方法

在美国环保局毒性数据库 (www.epa.gov/ecotox) 和有关文献^[11]收集到以下 9 种 PAHs 对水生生物的急性毒性数据 LC₅₀ 见表 2,涉及 3~10 种生物,包括卤虫 (*Artemia salina*)、大型蚤 (*Daphnia magna*)、沼虾 (*Macrobrachium kistnensis*)、沙蚕 (*Neanthes arenaceodentata*)、淡水虾 (*freshwater prawn*)、胖头鲤鱼 (*pimephales promelas*) 等,毒性数据主要取 24~96 h 的 LC₅₀,根据样本数量计算得到 LC₅₀ 均值.

1.2.1 PAHs 等效系数的计算

由于 PAHs 类污染物对生物的致毒机理相

似,其总效果可以表现为单一污染物独立作用效应的简单叠加^[12],这种叠加可通过风险系数直接相加^[13]或对等效质量浓度进行简单加和的方法实现^[14-15],所以,采用等效系数来表征 PAHs 的联合作用效果.

表 2 9 种 PAHs 对部分水生生物的 LC₅₀

PAH	样本量	LC ₅₀ 均值 / (μg · L ⁻¹)
萘 Nap	10	5 499.40
二氢萘 AcP	8	35 024.75
芴 Flu	7	16 317.14
蒽 AnT	6	39.17
菲 PhA	7	431.43
荧蒽 FluA	10	111.98
芘 Pyr	5	449.4
屈 Chr	5	37 720
苯并[a]芘 BaP	3	336.87

计算等效系数的公式如下:

$$c_{\text{等效}} = e^{\frac{\ln LC_{50i}}{\ln LC_{50e}} \cdot \ln c} \tag{1}$$

c 为特定 PAHs 的实际测定质量浓度 (μg/L); $c_{\text{等效}}$ 为代表与此质量浓度化合物毒性相当的苯并[a]芘质量浓度 (即等效质量浓度) (μg/L); $\ln LC_{50i}$ 为苯并[a]芘对水生生物的半致死质量浓度 (均值) (μg/L); $\ln LC_{50e}$ 为化合物 i 对水生生物的半致死质量浓度 (均值) (μg/L); 对于简单的指数响应关系,实际质量浓度与半致死质量浓度的关系为

$$c_{\text{等效}} = c \frac{LC_{50i}}{LC_{50e}} \tag{2}$$

在这种假设条件下,各种 PAHs 均有确定的等效系数,即 $c_{\text{等效}}$ 与 c 的比值.

1.2.2 PAHs 风险商的计算

采用商值法计算风险商,基于总等效质量浓度的风险商可以进行 PAHs 的风险表征.

$$Q_{\text{风险商}} = c_{\text{等效}} / LC_{50\text{平均}} (\text{苯并[a]芘}), \tag{3}$$

$Q_{\text{风险商}} > 1$ 既存在风险; $Q_{\text{风险商}} < 1$ 即风险有待进一步分析.

1.3 人体健康风险评价

依据美国国家科学院提出的健康风险评价“四步法”,采用污染物暴露模型和人体健康风险评价模型,研究松花江水中 PAHs 的人体暴露量及其风险危害状况.

1.3.1 危害鉴定

PAHs 是环境中普遍存在的有机污染物,美国环保署公布的 16 种优先控制 PAHs 中大多数都具有致癌、致畸和致突变效应^[16],能够影响生

物体内的酶系统并产生抑制,对免疫组织有毒害作用;并且对大部分水生生物产生急性致毒性.

1.3.2 PAHs 暴露评价

假设在松花江水域内,人体的暴露途径为饮用水,以个体或人群终生日暴露剂量表示,单位为 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$;采用国际放射保护委员会和美国核控制委员会提供的暴露模型参数(见表 3)计算人体 PAHs 的暴露量.

$$E = [(10 \text{ 岁} / 17 \text{ kg}) \sum I_i^c + (60 \text{ 岁} / 60 \text{ kg}) \sum I_i^a] \quad (2)$$

式中: E 为在评价的年龄段内对 P 途径的平均暴露量 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; I_i^c 、 I_i^a 为分别为儿童和成人通过 I 途径的日吸收量 $\mu\text{g}/\text{d}$.

表 3 暴露模型所用参数

参数	儿童	成人
年龄/岁	0 ~ 10	10 ~ 70
平均体重/kg	17	60
饮水量/($\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$)	1.4	2.0

1.3.3 风险度表征

采用人群年超额风险度表征松花江水中 PAHs 对人体健康造成的影响程度,由以下模型计算得到:

1) 人群终生超额风险度

$$R = (D_{\text{LAD}}/D_{\text{Rf}}) \times 10^{-6}.$$

式中: D_{LAD} 为人群终生日暴露量,即式(2)中的 E $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; D_{Rf} 为参考剂量,欧共体规定 PAHs 的参考剂量为 $0.1 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; 10^{-6} 表示可接受的风险,即与 D_{Rf} 相对应的风险水平,即被社会公认、公众接受的不良风险效应的风险概率,一般生活环境中的各种活动与行为都有可能是个体出现死亡的危险,每年的风险度约为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$.

2) 人群年超额风险度

$$R_{(\text{PY})} = R/70.$$

式中: R 为人群终生超额风险度;70 为人均寿命.

2 结果与讨论

2.1 PAHs 的等效系数和等效质量浓度

根据式(1)和 2007 年 1 月、2 月、5 月松花江水中 PAHs 实测质量浓度值计算得到 8 种 PAHs 的等效系数,和对于苯并[a]芘的等效质量浓度,将多种 PAHs 的危害归于统一尺度下进行比较,见表 4. 等效系数在一定程度上能够反映各种 PAHs 的毒性差别,等效系数越大,对生物的毒性就越强. 可以看出:松花江干流水生生物对蒽最为敏感,等效系数为 8.601;对屈的耐受性最强,等

效系数为 0.009;耐受性顺序依次为:屈 > 二氢芘 > 芴 > 蔡 > 芘 > 菲 > 苯并[a]芘 > 荧蒽 > 蒽;即蒽对水生生物的毒性最强,屈的毒性最弱,芘的毒性居中. 在枯水期和平水期,蒽的等效质量浓度最高分别为 5.229 和 $0.938 \mu\text{g}/\text{L}$;枯水期,屈的等效质量浓度最低为 $0.002 \mu\text{g}/\text{L}$;平水期,二氢芘的等效质量浓度最低为 $0.0002 \mu\text{g}/\text{L}$. 说明蒽对水生生物的风险影响较高,屈和二氢芘的影响很低.

表 4 8 种 PAHs 的等效系数和等效质量浓度

多环芳烃	等效系数	等效质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	
		枯水期 (1-2 月)	平水期 (5 月)
蔡	0.061	0.085	0.009
二氢芘	0.010	0.003	0.0002
芴	0.021	0.009	0.0005
蒽	8.601	5.229	0.938
菲	0.781	0.200	0.038
荧蒽	3.008	1.143	0.226
芘	0.750	0.203	0.042
屈	0.009	0.002	0.0004
苯并[a]芘	1.000		
总等效质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)		6.874	1.253

2.2 PAHs 对水生生物的风险表征

通过等效系数法计算得到 8 种 PAHs 的总等效质量浓度:在枯水期为 $6.874 \mu\text{g}/\text{L}$,平水期为 $1.253 \mu\text{g}/\text{L}$,苯并[a]芘的平均 LC_{50} 为 $336.87 \mu\text{g}/\text{L}$,最小 LC_{50} 为 $5.0 \mu\text{g}/\text{L}$,最大 LC_{50} 为 $1000 \mu\text{g}/\text{L}$;采用商值法计算风险商,基于总有效质量浓度的风险商进行 PAHs 的风险表征,见表 5. 对风险值分析可以看出,枯水期 PAHs 对大型蚤 (*Daphnia magna*) 和胖头鲤鱼 (*pimephales promelas*) 的风险商均大于 1,说明 8 种 PAHs 对这两种水生生物存在风险,其风险影响不容忽视;平水期 PAHs 对这 3 种生物的风险商都很低,小于 1,说明平水期松花江水体环境中的 PAHs 对水体生态系统的影响较小,其污染状况需要长期跟踪监测,进一步分析评价.

2.3 PAHs 的健康风险评价和承纳水平分析

应用以上风险度评价模型计算得到 10 个采样点水中 PAHs 的年超额风险度 ($R_{(\text{PY})}$),见表 6;并根据 1999 年我国卫生部发布的《环境污染健康影响评价规范》对 PAHs 的影响进行评价:风险度的可接受水平是 $10^{-5} \sim 10^{-7}$,小于 10^{-7} 表示风险不明显, $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 表示有风险,但风险在可接受范围内;大于 10^{-5} 表示有较显著的风险.

表 5 PAHs 对不同水生生物的生态风险值

受试生物种类	苯并[a]芘 LC ₅₀	Q _{风险商} (枯水期)	风险	Q _{风险商} (平水期)	风险
大型蚤 <i>Daphnia magna</i>	5.0	1.374 8	存在	0.250 6	
沙蚕 <i>Neanthes arenaceodentata</i>	1 000	6.784E-03	进一步分析	1.253E-03	进一步 分析
胖头鲤鱼 <i>pimephales promelas</i>	5.6	1.211 4	存在	0.223 8	

从表 6 中可以看出:在松花江主要采样站位 S1 至 S10 ,PAHs 的 $R_{(PY)}$ 大多在 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 之间,低于风险度可接受水平的最高限值 10^{-5} ,说明松花江水体中 PAHs 污染可能引起的人体健康风险,其风险度在可接受范围内.平水期,S6(大顶子山)和 S8(大来)的 PAHs 质量浓度都很低,并且江水中 PAHs 的 $R_{(PY)}$ 都在 10^{-8} 范围内,小于风险度可接受水平的最低限值 10^{-7} ,说明这两个

采样点江水中 PAHs 对人体健康的风险不明显.S6(大顶子山)的 $R_{(PY)}$ 明显低于 S5(朱顺屯),降低约 28%;与 S7(依兰)站位比较,S8(大来)的 $R_{(PY)}$ 显著降低,减少了近 88%.由此可见,从朱顺屯到大顶子山,依兰到大来断面,江水可通过自净作用去除大部分 PAHs,说明松花江水体对于 PAHs 污染物具有一定承载能力.

表 6 10 个采样点江水中 PAHs 对人体健康年超额风险度

站位	枯水期		平水期	
	Σ PAHs	$R_{(PY)}$ 人群年超额风险度 / $\times 10^{-6}$	Σ PAHs	$R_{(PY)}$ 人群年超额风险度 / $\times 10^{-7}$
S1 哨口	6.957	2.806	0.376	1.517
S2 松花江村	5.911	2.384	0.488	1.968
S3 二松	3.412	1.376	0.414	1.670
S4 肇源	4.503	1.816	0.374	1.509
S5 朱顺屯	3.637	1.467	0.337	1.359
S6 大顶子山	2.154	0.868 8	0.244	0.984 2
S7 依兰	4.371	1.763	1.747	7.047
S8 大来	2.591	1.045	0.218	0.879 3
S9 桦川	4.162	1.679	0.796	3.211
S10 同江	0.344	0.138 8	0.343	1.384

3 结 论

1) 在调查期间的 2007 年 1 月~5 月,松花江水中 8 种 PAHs 的质量浓度较高,枯水期平均质量浓度为 3.805 μg/L,而在平水期为 0.534 μg/L.风险商计算结果表明:枯水期水体中 8 种 PAHs 对水生生物造成危害,存在风险;但在平水期 PAHs 对水生生态系统的风险较低,影响较小,需要进一步评价,建议对生态污染长期跟踪监测.

2) 根据松花江 10 个采样站位江水中 PAHs 的实测数据和健康标准,对 PAHs 的健康风险进行评价.结果表明:研究区域内 PAHs 对人体健康的风险值在 $10^{-6} \sim 10^{-7}$,风险影响在可接受范围内;S6 和 S8 站位 PAHs 所引起的健康风险不明

显,并且这两个站位与其上游站位相比,健康风险分别降低约 28% 和 88%,说明经过长距离迁移和水体的自净作用,松花江水体对于 PAHs 污染物具有一定的承载能力.

参考文献:

[1] HU Yandi, BAI Zhipeng, ZHANG Liwen, et al. Health risk assessment for traffic policemen exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Tian-jin, China [J]. Science of the Total Environment, 2007, 382 (2/3): 240-250.

[2] CHEN S C, LIAO C M. Health risk assessment on hu-man exposed to environmental polycyclic aromatic hy-drocarbons pollution sources [J]. Science of the To-tal Environment, 2006, 366(1): 112-123.

- [3] CHEUNG K C, LEUNG H M, KONG K Y, *et al.* Residual levels of DDTs and PAHs in freshwater and marine fish from Hong Kong markets and their health risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(3): 460–468.
- [4] CHIANG K C, CHIO C P, CHIANG Y H, *et al.* Assessing hazardous risks of human exposure to temple airborne polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2/3): 676–685.
- [5] 李青山. 松花江有机毒物污染状况调查与防治对策研究 [J]. *水资源保护*, 1995(3): 13–19.
- [6] 刘连成. 松花江水系有机污染的现状与防治对策 [J]. *灾害学*, 1996, 11(1): 30–33.
- [7] 金子, 李善日, 李青山. 松花江水中有机污染物的 GC/MS 定性定量分析 [J]. *质谱学报*, 1998, 19(1): 33–42.
- [8] 白丽明, 白利彦. 松花江肇源江段水质污染调查分析 [J]. *环境科学与管理* 2006, 31(1): 66–68.
- [9] 马健, 翟永越, 王东辉. 多环芳烃在松花江水环境中的富集及对生态环境的影响 [J]. *环境科学与管理*, 2006, 31(1): 91–92.
- [10] 史春风, 李文东, 倪锋. 松花江干流哈尔滨段水环境健康风险评价 [J]. *黑龙江水利科技*, 1999(3): 75–76.
- [11] WANG L L, YANG Z F, NIU J F, *et al.* Characterization, ecological risk assessment and source diagnostics 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*, 2009, 169(1/3): 460–465.
- [12] SUTER II G W, VERMEIRE T, MUNNS W R, *et al.* An integrated framework for health and ecological risk assessment [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2005, 207(2): 611–616.
- [13] SWARTZ R C, SCHULTS D W, OZRETICH R J, *et al.* ΣPAH: A model to predict the toxicity of polynuclear aromatic hydrocarbon mixtures in field – collected sediments [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1995, 14(11): 1977–1987.
- [14] PETRY T, SCHMID P, SCHLATTER C. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Chemosphere*, 1996, 32(4): 639–648.
- [15] TSAI P J, SHIEH H Y, LEE W J, *et al.* Health – risk assessment for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a carbon black manufacturing industry [J]. *Science Total Environment*, 2001, 278(1/3): 137–150.
- [16] CLAUS D, CHRISTIAN J, LENE J R. Repair of DNA damage induced by anthanthrene, a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) without bay or fjord regions [J]. *Chemico – Biological Interactions*, 2009, 177(3): 212–217.

(编辑 刘 彤)