

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019052203

马晗宇, 申月芳, 应耀明, 等. 独流减河湿地沉积物中多环芳烃生态风险评价[J]. 环境化学, 2020, 39(8): 2253-2262.

MA Hanyu, SHEN Yuefang, YING Yaoming, et al. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Duliujian River wetland[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(8): 2253-2262.

## 独流减河湿地沉积物中多环芳烃生态风险评价\*

马晗宇\*\* 申月芳 应耀明 杨耀栋

(天津市地质矿产测试中心, 天津, 300191)

**摘要** 利用气相色谱-质谱法(GC/MS)检测了独流减河湿地29个表层沉积物样品中的16种多环芳烃(PAHs),在此基础上运用商值法和安全浓度阈值法对独流减河湿地开展了生态风险评价.结果表明,独流减河湿地表层沉积物中PAHs含量范围是36.4—870 ng·g<sup>-1</sup>,其污染程度在国内处于较低水平.商值法评价结果显示部分3环和5环以上的PAHs存在潜在生态风险,而安全浓度阈值法评价中则未发现表层沉积物中PAHs有显著生态风险.商值法的评价结果更加保守,但两种方法均显示3—4环PAHs是影响湿地生态风险的主要PAHs类型.商值法在当前条件下更适用于独流减河湿地生态风险评价工作.数据时效性、参数选取的主观性、急慢性比例(ACR)的取值是本研究主要的不确定性来源.

**关键词** 生态风险评价, 独流减河, 多环芳烃, 沉积物.

## Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Duliujian River wetland

MA Hanyu\*\* SHEN Yuefang YING Yaoming YANG Yaodong

(Tianjin Geological and Mineral Resources Testing Center, Tianjin, 300191, China)

**Abstract:** In this study, gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) was selected to detect 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in 29 surface sediment samples from the Duliujian River wetland, and the ecological risk was assessed by the quotient method and the safe concentration threshold method. Results showed that the concentration of PAHs in the surface sediments was 36.4—870 ng·g<sup>-1</sup>, and the pollution level was lower compared to the other areas in China. In addition, the results of quotient method showed that there were potential ecological risks in some PAHs contain 3 and 5 rings, but the results of safe concentration threshold method showed that there were no significant ecological risks in PAHs. The results of quotient method were more conservative, but both methods showed that some PAHs contain 3—4 rings were the main PAHs that affect the ecological risk. Under current conditions, the quotient method was more suitable for the ecological risk assessment in sediments of Duliujian River wetland. The timeliness of data, the subjectivity of parameter selection, and the value of acute and chronic ratio (ACR) were the main sources of uncertainty in this study.

**Keywords:** ecological risk assessment, Duliujian River, polycyclic aromatic hydrocarbons, sediment.

2019年5月22日收稿(Received: May 22, 2019).

\* 2015年天津市地质项目滨海新区地下水及地质环境调查评价(津国土房任[2015]1号)资助.

**Supported by** Investigation and Evaluation of Groundwater and Geological Environment in Binhai New Area of Tianjin Geological Project in 2015(No.1 in 2015)

\* \*\* 通讯联系人, Tel: 13612039712, E-mail: mahanyu86@126.com

**Corresponding author**, Tel: 13612039712, E-mail: mahanyu86@126.com

多环芳烃(PAHs)是一类环境中常见的持久性有机污染物,工业排放、石油渗漏和燃料不完全燃烧是其重要来源.PAHs 是疏水性的,lgK<sub>ow</sub> 值通常大于 3<sup>[1]</sup>,在水环境中主要富集于沉积物中,而沉积物中的 PAHs 也会释放到孔隙水中而被生物利用,形成“二次污染”<sup>[2-3]</sup>,因此开展沉积物中 PAHs 的生态风险评价对保护环境生态具有重要意义.

常用的生态风险评价方法包括商值法和概率风险评价法.商值法相对更容易操作,主要获得定性或半定量的评价结果,在国内外应用较为广泛<sup>[4-8]</sup>;概率风险评价法主要是以物种敏感性分布为基础,其操作相对复杂,但可以获得定量的评价结果,国内近年来对水体的生态风险评价多用此类方法<sup>[9-12]</sup>.PAHs 作为疏水性有机物,在运用概率风险评价法对沉积物进行生态风险评价时,需要考虑 PAHs 在固液两相间的分配问题<sup>[4,13]</sup>,但商值法的评价中没有考虑相间分配过程,两种方法结果间的差异及各自适用性需要进一步分析.

独流减河湿地位于天津市滨海新区,西起万家码头大桥,东至千米桥,面积 78.5 km<sup>2</sup>,生境以沼泽、芦苇湖泊、蓄水鱼塘和河道为主,该湿地是北大港湿地保护区的重要组成部分,每年有大量迁徙水鸟途径湿地栖息.独流减河湿地北邻大港石化产业区和大港城区,生产和生活过程中产生的 PAHs 易富集于湿地沉积物中,对当地的生态环境易造成不利影响,但目前针对独流减河湿地的相关研究还相对较少.

本文利用了商值法和概率风险评价法中的安全浓度阈值法,对独流减河沉积物中 PAHs 开展了初步的生态风险评价工作,对比两种评价方法结果上的差异并分析其在独流减河湿地的适用性,旨在了解独流减河湿地当前生态风险,并为我国沉积物中 PAHs 生态风险评价工作的实际开展提供经验和参考.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 样品采集

采样时间为 2016 年 8 月—2017 年 3 月,在独流减河湿地中采集 29 组沉积物样品,对其进行 PAHs 和有机碳含量分析.采样点布设在湿地水域(蓄水鱼塘和芦苇湖泊)、季节性沼泽和独流减河河道中,重点关注靠近大港热电厂的湿地东部和靠近石化产业区的湿地北部,并在从工业区汇入湿地的河道入口(D27 附近)加密采样,在湿地其他区域布置控制性样点,位置如表 1、图 1.利用彼得逊式(抓斗式)底泥采样器采集表层沉积物,采样深度 0—5 cm,样品采集后立即装入棕色磨砂广口玻璃瓶,低温(4 ℃)避光保存,当日送回实验室进行处理.

表 1 采样点位置信息

Table 1 Location of sampling sites

样点编号 Sampling site	位置 Position	平行质控 Parallel sample	样点编号 Sampling site	位置 Position	平行质控 Parallel sample	样点编号 Sampling site	位置 Position	平行质控 Parallel sample
D01	沼泽		D11	沼泽		D21	蓄水鱼塘	
D02	沼泽	是	D12	沼泽		D22	河道	
D03	沼泽		D13	蓄水鱼塘		D23	河道	
D04	沼泽		D14	河道		D24	芦苇湖泊	
D05	沼泽		D15	河道	是	D25	芦苇湖泊	
D06	沼泽		D16	河道		D26	沼泽	是
D07	沼泽		D17	芦苇湖泊		D27	河道	
D08	沼泽		D18	芦苇湖泊		D28	芦苇湖泊	
D09	沼泽		D19	蓄水鱼塘		D29	河道	
D10	蓄水鱼塘		D20	蓄水鱼塘				

### 1.2 样品处理与分析

#### 1.2.1 样品前处理

采集的沉积物样品参照 EPA Method 3541 放置于避光处室温晾干,剔除石块、植物根等杂质后研磨成细粒并过 60 目筛.取晒下组分 10.0 g 加适量无水硫酸钠充分混匀,上快速溶剂萃取仪(ASE350)进行

萃取,循环两次,静态萃取时间 10 min,压力 1500 psi,提取液为 1+1 丙酮-正己烷溶液(农残级).萃取前加入三联苯、二丁基氯菊酯和 2,4,5,6-四氯间二甲苯作为替代物.

提取液经氮吹浓缩至 2 mL,加入约 4 mL 环己烷进行溶剂转换,再次浓缩至 2 mL 后过硅胶层析净化柱.净化柱结构为 1.5 cm 无水硫酸钠和 10 cm 硅胶吸附剂,并用二氯甲烷和正己烷(农残级)淋洗.加入提取液后,先用 25 mL 戊烷(农残级)洗脱并弃去,再用 25 mL 二氯甲烷-戊烷溶剂(农残级)洗脱并收集.收集的洗脱液氮吹浓缩至 0.5 mL,用丙酮-正己烷溶剂定容至 1.0 mL 上机测试.

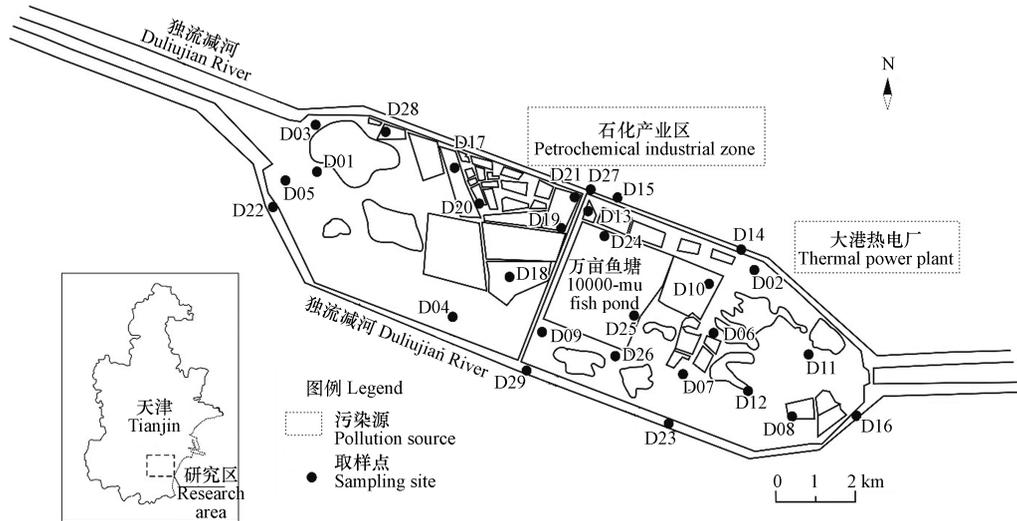


图 1 沉积物采样点示意图

Fig.1 Sketch map of sediments sampling sites

### 1.2.2 样品测试

PAHs 测试方法为气相色谱-质谱法(GC/MS).测试仪器为 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱仪,外标法定量.替代物回收率控制在 70%—130%.16 种 PAHs 检出限为 0.5—1.0 ng·g<sup>-1</sup>.气相色谱及质谱分析条件按照《土壤监测规范方法标准-土壤和沉积物多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 805—2016)执行(表 2).

表 2 PAHs 分析条件及质控信息

Table 2 Information of analysis conditions and quality control for PAHs

PAH	检出限 Detection limit/ (ng·g <sup>-1</sup> )	选择离子 Selective ions(m/z)	空白加标回收 Recovery/%	平行偏差 Deviation rate/%
萘	0.50	128,127,129	95.9	5.61
芴	0.50	154,153,152	97.0	14.1
二氢芴	0.50	152,151,153	102	6.72
芘	0.50	166,165,167	97.9	11.3
菲	0.50	178,179,176	98.8	9.45
蒽	0.50	178,179,176	101	14.4
荧蒽	0.50	202,200,203,101,100	104	12.6
芘	0.50	202,200,203,101,100	106	8.06
苯并(a)蒽	0.50	228,226,229,114,113	95.4	4.27
蒽	0.50	228,226,229,114,113	103	8.09
苯并(b)荧蒽	0.50	252,253,250,251	103	2.41
苯并(k)荧蒽	0.50	252,253,250,251	89.8	2.41
苯并(a)芘	1.00	252,253,250,251	94.5	4.21
茚并(1,2,3-cd)芘	1.00	276,277,275,274	102	3.37
二苯并(a,h)蒽	1.00	278,276,279,138	102	3.16
苯并(ghi)芘	1.00	276,275,274,138	99.1	3.71

有机碳含量测试采用重铬酸钾氧化-还原容量法.具体操作过程按照《海洋监测规范 第 5 部分:沉积物分析》(GB17378.5—2007)执行.

### 1.3 相平衡分配模型

相平衡分配模型是根据 PAHs 在固-液相(即沉积物和水)之间的平衡分配,模拟出从沉积物释放到水中的 PAHs 暴露浓度分布(Exposure concentration distribution, ECD),实现对沉积物中 PAHs 的生态风险评价工作.沉积物和水相中 PAHs 的平衡计算公式如下:

$$K_p = C_s / C_w$$

其中,  $C_s$  是分配平衡时沉积物中 PAHs 含量 ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_w$  是分配平衡时水中 PAHs 含量 ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).  $K_p$  是平衡常数,等于有机碳含量 ( $f_{oc}$ ) 和有机碳分配系数 ( $K_{oc}$ ) 的乘积.

因此,沉积物释放到水中,进而影响水生生物的 PAHs 浓度可表示为:

$$C_w = C_s / (f_{oc} \cdot K_{oc})$$

式中,  $C_s$  和  $f_{oc}$  可通过对样品的实测获得,  $K_{oc}$  可利用以下方法计算<sup>[14]</sup>:

$$\lg K_{oc} = \lg K_{ow} - 0.21 \text{ 或 } \lg K_{oc} = -0.55 \times \lg S + 3.64$$

其中,  $K_{ow}$  为辛醇-水分配系数,  $S$  为溶解度,二者可以从美国环境保护署发布的 EPI 工具中查得.本次研究中,  $K_{oc}$  取上述 2 种计算结果的平均值.

### 1.4 剂量效应分析

剂量效应分析采用物种敏感度分布法(SSD),利用 USEPA ECOTOX 数据库,获取水生生物的无观察效应浓度(NOEC),绘制相应的累计分布函数曲线.本研究选用 BurrIII 分布作为函数曲线,该分布也被澳大利亚和新西兰等国列为环境风险评价标准而推荐使用. BurrIII 函数可表达为:

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

当  $k$  趋于无穷大时, BurrIII 分布可变化为 Reciprocal Weibull 分布,表示如下:

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

其中,  $x$  为评价组分在环境中的浓度,  $b$ 、 $c$ 、 $k$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  均为函数的参数.

从 USEPA ECOTOX 数据库中选出的水生生物毒性参数也有一定的要求,一般来说涉及的物种数要大于 8 个,涵盖至少 3 个营养级<sup>[9-10]</sup>,包括植物、微生物、无脊椎动物和脊椎动物等多种类别.对于参与函数拟合的数据量,在众多研究中也有不同的主张,并且和拟合函数类型有关<sup>[15-16]</sup>.本次拟合数据量根据分布函数类型和国内研究经验,控制在 9—16 组,数据处理方法也参考相关研究<sup>[4,10,13]</sup>.

选择水生生物毒性数据时,优先使用 NOEC 数据,但有时 NOEC 数据不易获得,此时可引入急性毒性数据(如 EC50)代替,但这样会低估污染物的风险<sup>[9-10]</sup>,因此需要引入急慢性比例(Acute to chronic ratio, ACR)进行急性和慢性毒性数据间的转换. ACR 的取值差异很大<sup>[17-18]</sup>,本研究根据国内学者经验取  $\text{ACR} = 10$ <sup>[11]</sup>.

BurrIII 函数利用澳大利亚联邦科学和工业研究组织(CSIRO)提供的 BurrliOZ 软件进行拟合,其他数据的统计工作利用 SPSS19.0 和 Origin8.0 软件进行.

### 1.5 风险表征

#### 1.5.1 商值法

商值法是最简单且保守的沉积物风险表征方法,通常是比较暴露浓度和沉积物质量基准(Sediment quality guidelines, SQGs)的商值,当商值 > 1 时则认为具有潜在的生态风险. SQGs 值又可分为阈值效应浓度(Threshold effect concentration, TEC)和可能效应浓度(Probable effect concentration, PEC),二者分别对应负面效应被观测到的几率小于 10% 的浓度值和超过 75% (或 50%) 的浓度<sup>[19]</sup>(表 3).

#### 1.5.2 安全浓度阈值法

安全浓度阈值法是概率风险评价方法的一种,具有相对简便,可定量比较,能快速定量的对评价因子进行风险排序等优点<sup>[6]</sup>,其计算公式如下:

$$MOS_{10} = SSD_{10}/ECD_{90}$$

其中,  $SSD_{10}$  为 SSD 曲线中累计概率为 10% 的毒性数据 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $ECD_{90}$  为暴露浓度分布中累计概率为 90% 的暴露浓度 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). 当  $MOS_{10} < 1$  时, 则认为评价因子对水生生态具有潜在风险,  $> 1$  时则认为风险不显著.

表 3 沉积物中 16 种 PAHs 的 SQGs 值  
Table 3 SQGs of 16 PAHs in sediments

PAH	TEC/ ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	PEC/ ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	数据来源 Data sources
萘 Nap	160	561	[20-21]
芴 Ace	6.71	88.9	[20]
二氢芴 Acy	5.87	128	[20]
芘 Flu	19	536	[20-21]
菲 Phe	204	1170	[20]
蒽 Ant	57.2	845	[20]
荧蒽 Flua	423	2230	[20]
芘 Pyr	195	1520	[20]
苯并(a)蒽 BaA	108	1050	[20]
蒽 Chry	166	1290	[20]
苯并(b)荧蒽 BbF	n/a	n/a	-
苯并(k)荧蒽 BkF	240	13400	[20]
苯并(a)芘 BaP	150	1450	[20]
茚并(1,2,3-cd)芘 IcdP	200	3200	[20]
二苯并(a,h)蒽 DahA	33	135	[20]
苯并(ghi)芘 BghiP	170	3200	[20]
PAHs 总量 $\Sigma$ PAHs	1610	22800	[20]

根据 ECOTOX 数据库中不同评价因子毒性参数情况和函数拟合的要求, 选取 Nap、Ace、Flu、Phe、Ant、Flua、Pyr 和 BaP 共 8 种 PAHs 作为评价因子, 利用安全浓度阈值法评价生态风险. 所选用毒性数据相关信息见表 4.

表 4 8 种 PAHs 毒理数据数量

Table 4 Statistics of toxicity data of the 8 PAHs

物种 Species	Nap	Ace	Phe	Flua	Pyr	BaP	Ant	Flu
全部物种	15	9	15	16	9	16	10	10
植物、真菌、藻类	4	2	2	4	3	1	5	3
两栖类	1	0	0	1	0	1	0	0
鱼类	3	2	4	3	1	5	1	1
甲壳类	5	2	3	3	2	2	2	3
昆虫蜘蛛	0	2	1	2	0	2	0	2
软体动物	1	1	2	2	2	3	2	0
其他无脊椎动物	1	0	3	1	1	2	0	1

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 PAHs 含量

各采样点位样品中多环芳烃分析结果见图 2. 独流减河湿地沉积物中 PAHs 含量范围是 36.4—870  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均值 309  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .

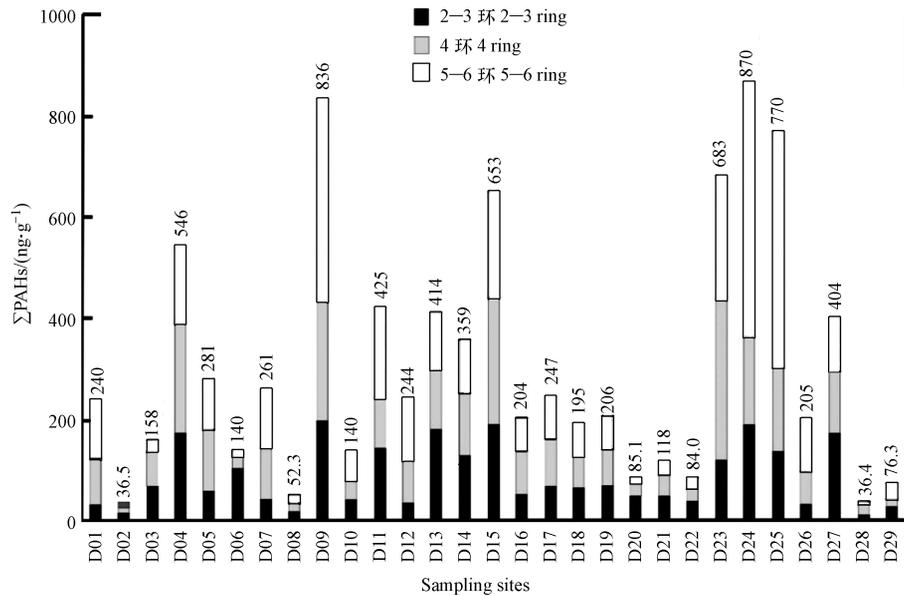


图2 各采样点样品中 PAHs 含量

Fig.2 PAHs concentrations in sediments from sampling sites

PAHs 含量较高的采样点集中分布在万亩鱼塘 (D24、D25)、湿地南部 (D04、D09) 和独流减河河道中 (D15、D23、D27)。近年来,独流减河湿地部分沼泽有人工收割芦苇的行为,湿地南部 (D04、D09、D23) 在采样时附近有明显收割痕迹,大型车辆机械的使用和出入导致上述地区 PAHs 含量较高。D15、D27 位于汇入独流减河的河道入口附近,该河道与石化工业区主要排污河荒地排河相通,历史上的污水排放导致河道沉积物 PAHs 污染,其下游水域也与独流减河有不同程度联通,部分湖泊鱼塘长期引入独流减河水进行养殖,致使湿地内部分点位 PAHs 含量相对偏高 (D24、D25、D13)。

和国内其他地区相比 (表 5),独流减河湿地沉积物中 PAHs 含量高于渤海海域和黄河三角洲湿地,但显著低于海河塘沽段、白洋淀湿地和北江,同太湖沉积物中 PAHs 含量相当。总体而言,独流减河湿地沉积物中 PAHs 的污染水平在国内处于较低水平。

表 5 不同地区沉积物中 PAHs 含量

Table 5 Comparison of PAHs concentrations in sediments from different regions

区域 Area	ΣPAHs/(ng·g <sup>-1</sup> )	数据来源 Data sources
独流减河湿地	36.4—870;309(平均值)	本研究
渤海湾潮间带	140.0±84.1(平均值)	[22]
渤海湾近海	161.6±38.7(平均值)	[22]
海河塘沽段	1877(平均值)	[23]
辽东湾(渤海)	88.5—199	[24]
白洋淀湿地	325—1738	[3]
黄河三角洲湿地	23.9—521	[6]
北江	38.2—6470;1071(平均值)	[25]
太湖	63.1—885;240(平均值)	[5]

## 2.2 商值法评价结果

本研究通过将独流减河湿地表层沉积物 16 种评价因子 (不含 BbF, 含 ΣPAHs) 与相应的 TEC 和 PEC 值进行比较,发现部分评价因子在沉积物中的含量存在超过 TEC 值的情况,但未发现超过 PEC 值的情况,表明独流减河湿地表层沉积物存在潜在的生态风险,但并不显著。各评价因子与 TEC 的商值分布见图 3。

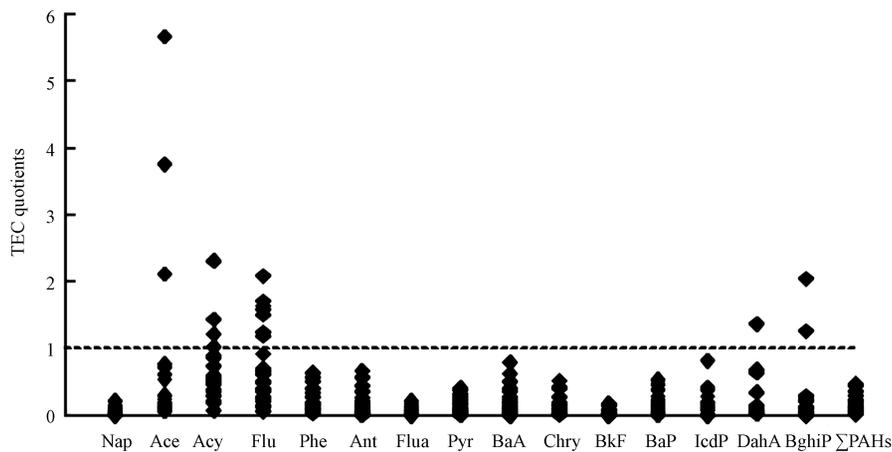


图3 湿地表层沉积物中 PAHs 阈值效应浓度(TEC)商值分布图

Fig.3 TEC quotients of PAHs for surface sediments of wetland

各评价因子中,Ace、Acy 和 Flu 等 3 环 PAHs 存在 TEC 风险商 $>1$  的情况,具有潜在风险;DahA 和 BghiP 两种 5 环以上的 PAHs 也有类似的情况,但不及上述 3 个因子显著.在其他利用商值法评价的研究中,Flu 是普遍的潜在风险因子,Ace、Acy 和 DahA 也有存在潜在风险的报道;其他研究中常见的潜在风险因子 Nap 和 Phe,在独流减河湿地沉积物中却没有明显的潜在风险<sup>[3,5-7]</sup>.

### 2.3 安全浓度阈值法评价结果

利用相平衡分配法计算 8 种 PAHs 从沉积物释放到水中的暴露浓度,有机碳含量取各点位样品实测值(表 6).水中暴露浓度可用其自然对数进行正态分布检验,相应的 90% 水平暴露浓度( $ECD_{90}$ )可通过统计获得(表 7).

表 6 沉积物样品中有机碳含量

Table 6 Organic carbon concentrations in sediments

样点编号 Sampling site	$f_{oc}/\%$	样点编号 Sampling site	$f_{oc}/\%$	样点编号 Sampling site	$f_{oc}/\%$
D01	1.01	D11	0.51	D21	0.76
D02	1.16	D12	2.23	D22	0.68
D03	0.49	D13	1.76	D23	1.06
D04	2.60	D14	1.55	D24	0.93
D05	0.99	D15	0.88	D25	6.28
D06	0.94	D16	0.41	D26	0.60
D07	0.53	D17	1.63	D27	1.99
D08	0.37	D18	1.69	D28	0.67
D09	2.12	D19	1.24	D29	1.85
D10	1.96	D20	2.00		

表 7 湿地表层沉积物释放入水中的暴露浓度自然对数统计

Table 7 Natural logarithmic statistics of exposure concentration released from surface sediment of wetland

PAH	均值 Mean	标准差 Standard deviation	正态检验 $P$ Normal test	$ECD_{90}/$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Nap	-0.708	1.000	0.674	1.71
Ace	-3.224	1.244	0.787	0.28
Flu	-1.850	0.880	0.862	0.49
Phe	-0.941	0.833	0.747	1.14
Ant	-3.966	1.207	0.815	0.11
Flua	-3.245	1.770	0.226	0.27
Pyr	-2.959	1.109	0.978	0.22
BaP	-5.818	1.238	0.846	0.02

各评价因子的  $MOS_{10}$  值均大于 1, 因此独流减河湿地表层沉积物中 8 种评价因子对水生生物没有显著的生态风险(表 8)。其中 Pyr 和 Ant 的  $MOS_{10}$  最接近 1, 其对水生生物的潜在风险较高。

表 8 8 种 PAHs 评价因子的 SSD 曲线拟合参数与评价结果  
Table 8 SSD curve parameters and assessment results of 8 PAHs

PAH	拟合曲线与参数 Curve and parameters	$SSD_{10}/$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$MOS_{10}$	评价结果 Result
Nap	BurrIII, $b = 117.9, c = 1.045, k = 4.458$	171	99.7	不显著
Ace	BurrIII, $b = 332.9, c = 2.126, k = 0.352$	15	53.6	不显著
Flu	Reciprocal Weibull, $\alpha = 27.02, \beta = 0.657$	42	85.8	不显著
Phe	BurrIII, $b = 6.766, c = 0.611, k = 9.056$	51	44.6	不显著
Ant	BurrIII, $b = 14.81, c = 0.755, k = 1.219$	1.5	13.6	不显著
Flua	Reciprocal Weibull, $\alpha = 9.120, \beta = 0.560$	12	44.0	不显著
Pyr	Reciprocal Weibull, $\alpha = 3.313, \beta = 0.474$	2.2	10.0	不显著
BaP	BurrIII, $b = 39.35, c = 0.681, k = 0.900$	1.0	52.6	不显著

和商值法评价结果类似, 安全浓度阈值法评价结果中潜在风险较高的因子都主要集中在 3—4 环 PAHs, 表明在湿地环境中, 沉积物作为 PAHs 污染的“二次来源”主要体现在 3—4 环的 PAHs 上<sup>[26-27]</sup>。

#### 2.4 商值法和安全浓度阈值法对比

商值法评价的结果较安全浓度阈值法的评价结果更为保守, 这一点在 Ace 和 Flu 两项指标中表现最为明显。商值法评价结果中 Ace 和 Flu 潜在风险最为显著, 而安全浓度阈值法评价中, 上述两项因子均未显现出风险, 其潜在风险也明显低于 Ant 和 Pyr。造成这一现象的原因可能与商值法评价中 SQGs 的获取途径有关, 获取 SQGs 的方法可大致分为 3 类: 相平衡分配模型算法、实验室生物检定法和野外调查法<sup>[20]</sup>。本研究中安全浓度阈值评价中主要是基于相平衡分配模型和 USEPA ECOTOX 中实验室研究数据, 商值法的 SQGs 值则可能收录了其他方式获得的数据, 导致两种方法的评价结果差异。另外, 商值法仅关注沉积物中 PAHs 含量与 SQGs 的关系, 不考虑有机碳含量( $f_{oc}$ )的影响; 而本研究中安全浓度阈值法是将沉积物中 PAHs 换算成释放到水中的浓度作为暴露浓度, 有机碳含量会对最终的暴露浓度产生显著影响, 这也是两种方法评价结果存在差异的原因。

安全浓度阈值法结合了暴露浓度和物种敏感性, 可以得出更直观、合理和非保守的结果<sup>[28]</sup>, 但由于研究程度的不同, 不是所有指标都能够构建出有效的 SSD 曲线(如 5—6 环的 PAHs), 独流减河湿地部分区域沉积物中 5—6 环 PAHs 含量相对较高(图 2), 安全浓度阈值法不能全面的反映各指标的生态风险。商值法操作简单, 结果相对保守, 且主要 PAHs 指标均有可参考的 SQGs 值, 因此适用范围更广; 该方法未考虑 PAHs 的可利用性等不确定性因素, 只能用于低水平的评价, 但对于独流减河湿地这样 PAHs 污染程度相对较低、以往研究程度也较低的区域目前更为适用。

#### 2.5 不确定性分析

环境风险评价的全过程中均存在不确定性<sup>[29]</sup>, 通常的不确定性主要包括暴露数据、风险来源、相平衡分配模型、风险表征方法、毒性数据的选取等方面<sup>[4]</sup>。

本研究中的不确定性在以下 3 个方面较为显著:

(1) 暴露数据的时效性。独流减河湿地有面积较大的季节性沼泽, 其水域范围受降雨、泄洪等因素影响, 由于时间和条件限制, 本次研究中每个采样点仅采集了一次样品, 该结果也只能在一定程度上代表采样时期的环境生态条件。这也是本研究中最主要的不确定性来源。

(2) 参数选取的主观性。对于商值法, 不同来源的 SQGs 值可能会导致评价结果的差异; 安全浓度阈值法在构建 SSD 曲线时, 所选取的物种和毒性数据也具有一定主观性, 导致 SSD 曲线在构建过程中的不确定性。

(3) ACR 值的选取。在将 EC50 转化为 NOEC 的过程中, 所用的 ACR 值会影响评价结果。本研究中 Phe、Flua 和 BaP 的毒性数据, 同时满足急性和慢性数据分别构建 SSD 曲线的要求。对比发现, 利用 EC50 和  $ACR = 10$  获得的  $SSD_{10}(EC50_{SSD10})$  明显低于直接利用 NOEC 值获得的  $SSD_{10}(NOEC_{SSD10})$ , 二者相差

5.00—6.32 倍(表 9),与 Roex et al.对非极性化合物 ACR 取值的研究结果较为接近<sup>[30]</sup>.因此本研究中 ACR=10 的取值应该高估了 PAHs 对水生生态系统的影响.

表 9 利用 EC50 和 NOEC 数据获得的 SSD<sub>10</sub>  
Table 9 SSD<sub>10</sub> obtained from EC50 and NOEC data

PAH	EC50 <sub>SSD10</sub> /( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	NOEC <sub>SSD10</sub> /( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	NOEC <sub>SSD10</sub> /EC50 <sub>SSD10</sub>
Phe	9.6	51	5.31
Flua	1.9	12	6.32
BaP	0.2	1.0	5.00

### 3 结论 (Conclusion)

(1)独流减河湿地表层沉积物中 PAHs 总量在 36.4—870  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  之间,平均值为 309  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .和国内其他地区相比,独流减河湿地沉积物中 PAHs 污染处于较低水平.

(2)利用商值法和安全浓度阈值法对独流减河湿地表层沉积物中 PAHs 开展生态风险评价.商值法评价结果显示部分 3 环和 5 环以上的 PAHs 存在潜在生态风险,而安全浓度阈值法评价中则未发现显著生态风险.商值法的评价结果更加保守,但两种方法均显示 3—4 环 PAHs 是影响湿地生态风险的主要 PAHs 类型.

(3)考虑到研究区总体研究现状和沉积物中 PAHs 组成特征,商值法在当前条件下更适用于独流减河湿地生态风险评价工作.

**致谢:**本研究所采集样品的测试工作由天津市地质矿产测试中心的张岩、展超等同志完成,论文修改期间天津大学陈亮副教授、赵迎新副教授均提出了宝贵建议,在此表示衷心感谢.

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] MARTIN K, WOLFGANG W. Predicting soil-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls by desorption with methanol-water mixtures at different temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35: 2319-2325.
- [ 2 ] KANNAN K, JOHNSON-RESTREPO B, YOHN S S, et al. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Michigan inland lakes[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(13): 4700-4706.
- [ 3 ] 周怀东,赵健,陆瑾,等. 白洋淀湿地表层沉积物多环芳烃的分布、来源及生态风险评价[J]. 生态毒理学报,2008,3(3): 291-299. ZHOU H D, ZHAO J, LU J, et al. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Baiyangdian Wetland[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2008, 3(3): 291-299 (in Chinese).
- [ 4 ] 吴艳阳,吴群河,罗昊,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. WU Y Y, WU Q H, LUO H, et al. Ecological risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(2): 544-556 (in Chinese).
- [ 5 ] 陈燕燕,尹颖,王晓蓉,等. 太湖表层沉积物中 PAHs 和 PCBs 的分布及风险评价[J]. 中国环境科学,2009,29(2): 118-124. CHEN Y Y, YIN Y, WANG X R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyl in surface sediments of Taihu Lak: The distribution sources and risk assessment[J]. China Environmental Science, 2009, 29(2): 118-124 (in Chinese).
- [ 6 ] YANG Z, WANG L, NIU J, et al. Pollution assessment and source identifications of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Yellow River Delta, a newly born wetland in China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, 158: 561-571.
- [ 7 ] DARILMAZ E, KONTAS A, ULUTURHAN E, et al. Spatial variations in polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations at surface sediments from the Cyprus (Eastern Mediterranean): Relation to ecological risk assessment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 75: 174-181.
- [ 8 ] 吕金刚,毕春娟,陈振楼,等. 上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃和生态风险评价[J]. 环境科学,2012,33(12): 4270-4275. LV J G, BI C J, CHEN Z L, et al. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil of the Chongming Island in Shanghai[J]. Environmental Science, 2012, 33(12): 4270-4275 (in Chinese).
- [ 9 ] 阳宇翔,刘昕宇,詹志薇,等. 粤桂水源地有机氯农药污染特征及生态风险[J]. 环境科学,2016,37(6): 2131-2140. YANG Y X, LIU X Y, ZHAN Z W, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in water source areas of Guangdong and Guangxi[J]. Environmental Science, 2016, 37(6): 2131-2140 (in Chinese).
- [ 10 ] 李斌,解启来,刘昕宇,等. 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[J]. 农业环境科学学报,2014,33(2): 367-374.

- LI B, XIE Q L, LIU X Y, et al. Pollution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons by species sensitivity distributions in the Liuxi River, South China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(2):367-374(in Chinese).
- [11] 汤嘉俊,刘昕宇,詹志薇,等. 流溪河水体有机氯农药的生态风险评价[J]. *环境科学学报*,2014,34(10):2709-2717.  
TANG J J, LIU X Y, ZHAN Z W, et al. Ecological risk assessment of organochlorine pesticides OCPs in water of Liuxi River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(10): 2709-2717(in Chinese).
- [12] 智昕,牛军峰,唐阵武,等. 长江水系武汉段典型有机氯农药的生态风险评价[J]. *环境科学学报*,2008,28(1):168-173.  
ZHI X, NIU J F, TANG Z W, et al. Ecological risk assessment of typical organochlorine pesticides in water from the Wuhan reaches of the Yangtze River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(1): 168-173(in Chinese).
- [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 D L, HU X L, YIN D Q. 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(in Chinese).
- [14] 王连生. 有机污染化学[M]. 北京:高等教育出版社,2004:61.  
WANG L S. *Organic pollution chemistry*[M]. Beijing:Higher Education Press, 2004:61(in Chinese).
- [15] NEWMAN M, OWNBY D, MEZIN L, et al. Applying species-sensitivity distributions in ecological risk assessment: Assumptions of distribution type and sufficient numbers of species[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(2):508-515.
- [16] PENNINGTON D W. Extrapolating ecotoxicological measures from small data sets[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2003, 56: 238-250.
- [17] LÄNGE R, HUTCHINSON T H, SCHOLZ N, et al. Analysis of the ECETOC aquatic toxicity (EAT) database II-comparison of acute to chronic ratios for various aquatic organisms and chemical substances[J]. *Chemosphere*,1998,36(1):115-127.
- [18] HEGER W, JUNG S J, MARTIN S, et al. Acute and prolonged toxicity to aquatic organisms of new and existing chemicals and pesticides [J]. *Chemosphere*, 1995, 31(2):2707-2726.
- [29] LONG E R, FIELD L J, MACDONALD D D. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(4):714-727.
- [20] LONG E R, MACDONALD D D, SMITH S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. *Environmental Management*, 1995, 19(1):81-97.
- [21] WEINSTEIN J E, CRAWFORD K D, GARNER T R, et al. Screening-level ecological and human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in stormwater detention pond sediments of Coastal South Carolina, USA[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/3):906-916.
- [22] 黄国培,陈颖军,林田,等. 渤海湾潮间带表层沉积物中多环芳烃的含量分布和生态风险[J]. *中国环境科学*,2011,31(11):1856-1863.  
HUANG G P, CHEN Y J, LIN T, et al. The distribution and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons of surface sediments in the intertidal zone of Bohai Bay, China[J]. *China Environmental Science*, 2011,31(11):1856-1863(in Chinese).
- [23] 程远梅,祝凌燕,田胜艳,等. 海河及渤海表层沉积物中多环芳烃的分布与来源[J]. *环境科学学报*,2009,29(11):2420-2426.  
CHENG Y M, ZHU L Y, TIAN S Y, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Haihe River and the Bohai Sea[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009,29(11):2420-2426(in Chinese).
- [24] 张玉凤,宋永刚,刘传涛,等. 基于统计方法的辽东湾沉积物中多环芳烃来源特征分析[J]. *生态毒理学报*,2017,12(3):611-619.  
ZHANG Y F, SONG Y G, LIU C T, et al. Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbon of surface sediments from Liaodong Bay based on statistical analysis[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017,12(3):611-619(in Chinese).
- [25] 许静,任明忠,杜国勇,等. 北江表层沉积物中多环芳烃的分布与风险评价[J]. *环境科学*,2009,30(11):3270-3275.  
XU J, REN M Z, DU G Y, et al. Content analysis and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Beijiang River, China[J]. *Environmental Science*, 2009,30(11):3270-3275(in Chinese).
- [26] CUI S, FU Q, LI T, et al. Sediment-water exchange, spatial variations, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Songhua River, China[J]. *Water*, 2016, 8(8): 334-346.
- [27] LIU A, LANG Y, XUE L, et al. Probabilistic ecological risk assessment and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Yellow Sea[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 83:681-687.
- [28] 雷炳莉,黄圣彪,王子健. 生态风险评价理论和方法[J]. *化学进展*,2009,21,(2/3):350-358.  
LEI B L, HUANG S B, WANG Z J. Theories and methods of ecological risk assessment[J]. *Progress in Chemistry*, 2009,21(2/3):350-358(in Chinese).
- [29] 马禄义,许学工,徐丽芬. 中国综合生态风险评价的不确定性分析[J]. *北京大学学报(自然科学版)*,2011,47(5):893-900.  
MA L Y, XU X G, XU L F. Uncertainty analysis of integrated ecological risk assessment of China[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2011, 47(5): 893-900(in Chinese).
- [30] ROEX E W, VAN GESTEL C A, VAN WEZEL A P, et al. Ratios between acute aquatic toxicity and effects on population growth rates in relation to toxicant mode of action[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(3):685-693.