

文章编号:1004-8227(2011)01-0079-05

邻苯二甲酸酯在长江重庆段水体的概率风险分析

罗固源¹, 杜 嫻¹, 许晓毅¹, 蔡文良¹, 曹 佳², 舒为群²

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045;

2. 第三军医大学军事预防医学院环境卫生学教研室, 重庆 430030)

摘 要:以长江重庆段水体 12 个采样断面 4 种邻苯二甲酸酯(PAEs)的监测结果及水生生物的生态毒性参数无观察效应浓度(NOEC)为基础资料,采用安全阈值和概率曲线分布两种概率风险评价方法分析了邻苯二甲酸酯的相对生态风险。研究结果表明:邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DEHP)的安全阈值分别为 4 310.79、21.71、1.47、1.99,对水生生物无风险。以 5% 水生生物物种受影响作为可接受的效应水平终点(HC₅),采用概率曲线分布进行分析,DBP、DEHP 的浓度超过毒性值的风险概率分别为 1.06×10^{-2} 、 2.35×10^{-4} ,4 种邻苯二甲酸酯风险大小依次为:DBP>DEHP>DEP>DMP,与安全阈值法结果一致。两种概率风险方法从不同的角度反映了污染物的生态风险。

关键词:邻苯二甲酸酯(PAEs);生态风险;水生生物;安全阈值;概率曲线分布

文献标识码:A

邻苯二甲酸酯(Phthalate Acid Esters,简称 PAEs)是一种具有致癌、致畸、致突变及生殖毒性的环境雌激素,对环境和生物体存在着潜在危害。作为塑料行业常用的一种增塑剂,随着塑料的使用、废弃而逐渐释放入环境中,从而广泛存在于大气、水体、土壤以及生物体中^[1~4],长江重庆段地表水中已遭受 PAEs 的污染,这些污染可能会导致对生态系统的危害^[5,6]。生态风险评价侧重生态系统水平的污染效应,是定量研究有毒污染物生态危害的重要手段^[7]。风险评价中往往会有许多变异和不确定性,传统的确定性风险商法(HQ)无法定量表征,而概率风险评价(PRA)则运用统计学方法,估计暴露于污染物的生物负效应的可能或程度,同时考虑生物耐受性和污染物浓度两方面的变异,可以对污染物的生态风险做出整体评估^[8]。

本研究旨在根据长江重庆段水体 12 个采样断面 PAEs 的实测数据,并结合 PAEs 对水生生物的毒性数据,采用 Matlab 7.0 软件,应用安全阈值和概率曲线分布两种概率风险方法,对邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯

(DEHP)等 4 种优先污染物^[3]的生态毒性风险进行表征和比较,为研究本地区水体中 PAEs 和其他有机毒性污染物提供概率风险评估实例。

1 研究方法

1.1 样品的采集及分析方法

所研究区水域从长江干流自大渡口至铜锣峡出口(长约 40 km),支流嘉陵江井口至朝天门(长约 20 km)共约 60 km 的河段^[9]。结合长江、嘉陵江流经重庆沿岸工业企业的分布概况,从两江进入市区至两江汇合流出的河段间共设置 12 个(干流 7 个、支流 5 个)采样断面。参照 EPA 606 实验方法^[10],取经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后的水样 1L,加入 90 mL 二氯甲烷分 3 次萃取,萃取液经无水硫酸钠(400℃烘烤 4h)干燥后浓缩至 1~2 mL,浓缩液经 100~200 目氧化铝(400℃活化 16 h)层析柱净化、35mL 正己烷淋洗、140 mL 正己烷/乙醚混合液(V/V=4:1)洗脱浓缩定容至 0.50mL,GC 分析测定 DMP、DEP、DBP、DEHP 等 4 种 PAEs 的含量,分析过程中设置空白、重复与标准物质。

收稿日期:2010-01-11;修回日期:2010-03-01

基金项目:科技部国际科技合作项目(NO. 2007DFA90660);重庆市科技攻关计划项目(NO. CSTC,2006AA7003)

作者简介:罗固源(1944~),男,重庆人,教授,博导,主要从事水污染控制技术研究. E-mail:gylo@cqu.edu.cn

* 通讯作者 E-mail:zlbdy@163.com

1.2 生态毒性参数筛选

对水生生物生态毒性参数的筛选旨在获取可靠数据,确定特定污染物对特定物种的毒理效应,为水体污染生态风险评估确定毒理学数据。生态风险评估中常用的指标是预测环境浓度(PEC)和预测无效应浓度(PNEC),PEC 可利用实际监测数据获取,PNEC 则需根据无观察效应浓度(NOEC)来获得^[11]。从美国环保署生态毒性参数库(<http://cfpub.epa.gov/ecotox>)收集和筛选 DMP、DEP、DBP、DEHP 对水生生物的毒性参数 NOEC,这些水生生物包括糠虾(*Americamysis bahia*)、红鲈(*cyprinodont variegatus*)、水蚤(*Daphnia magna*)、鱊鱼(*Oncorhynchus mykiss*)、黑头呆鱼(*Pimephales promelas*)、蓝鳃太阳鱼(*Lepomis macrochirus*)、假梯形海藻(*Pseudokirchneriella subcapitata*)、四膜虫(*Tetrahymena thermophila*)、斑马鱼(*Danio rerio*)、大型蚤(*Daphnia magna*)、红鲈(*Cyprinodon variegatus*)、真宽水蚤(*Eurytemora affinis*)、刺鱼(*Gasterosteus aculeatus*)、拟长附摇蚊(*Paratanytarsus parthenogeneticus*)等。尽管收集到 4 种 PAEs 对水生生物的生态毒性参数并非全部为本土生物,多数为代表性物种,但一般而言,不同区域种内的耐毒性差异远远小于物种间的差异,因此可用于本研究^[12]。

1.3 概率风险分析

采用安全阈值法(MOS₁₀)和概率曲线分布法进行概率风险分析。安全阈值法选用代表食物链关系的不同物种来表示群落水平的生物效应,外推预测污染物对于生物群落的安全阈值。通常选用生态毒性参数累积分布曲线上 10% 处的浓度与环境暴露浓度累积分布曲线上 90% 处浓度之间的比值,量化表征暴露分布和毒性分布的重叠程度^[13,14],直观地估计某一化合物影响某一特定百分数水生生物的概率。概率曲线分布法以生态毒性参数的累积函数和污染物暴露浓度的反累积函数作图,确定污染物的联合概率分布曲线(JPC)^[15]。联合概率分布曲线将风险评价的结论以连续分布曲线的形式表述,使风险管理者可以根据受影响的物种比例来确定保护水平,也考虑了环境暴露浓度和毒性值的不确定性和可变性^[13,16]。

2 结果与讨论

2.1 邻苯二甲酸酯的浓度与生态毒性参数

表 1 列出了长江重庆段水体中 PAEs 的暴露浓

度及其对水生生物的生态毒性参数 NOEC,比较可以看出水体中 DBP 浓度波动最大,其次是 DEHP;生物对毒性污染物的耐受水平与生物种类、生态过程紧密相关,因而 PAEs 对水生生物毒性效应存在着显著的差异,DEHP 对水生生物的 NOEC 相差 3 个数量级,而 DBP 对水生生物的毒性差异最小。

表 1 水体 PAEs 暴露浓度及其对水生生物的 NOEC

Tab.1 4 PAEs' Exposure Concentration and NOEC Data to Aquatic Organisms of the Yangtze River in Chongqing

PAEs	暴露浓度			水生生物 NOEC		
	最大值 (μg/L)	最小值 (μg/L)	样本量	最大值 (μg/L)	最小值 (μg/L)	水生生物量
DMP	6.44	ND	72	100 000	1 700	9
DEP	4.16	ND	72	45 500	1 650	9
DBP	60.70	0.15	72	2 350	100	10
DEHP	34.19	0.26	72	550 000	109	11

注:ND 表示低于检测限

经 Kolmogorov-Smirnov 正态分布检验,暴露浓度和生态毒性参数在 5% 显著性水平下均不服从正态分布。由于自然界中许多物理、化学、生物过程产生的随机变量多服从于对数正态分布^[17],对 PAEs 的暴露浓度取自然对数,低于检测限浓度的忽略不计^[18]。Brain 等认为给定的生物物种生态毒性参数服从对数正态分布^[19],将每一 NOEC 的对数值视为独立观测值,在此基础上考虑毒性宏观参数的统计特征,对每一生物物种选取最敏感值(Most Sensitive Value),当有多个可靠生态毒性参数可用时,选用几何平均值^[16,20],并且根据 OECD 的建议,至少需要 5 个量来构建生态毒性参数曲线^[21],结果见表 2。由统计值可知,长江重庆段水体 PAEs 的暴露浓度和其对水生生物的毒性参数 NOEC 均服从对数正态分布;水体中 DBP 的浓度最高,其次是 DEHP,DMP 的浓度最低;DEHP 对水生生物的毒性效应最强,DBP 次之,DMP 毒性最弱。

表 2 PAEs 暴露浓度及毒性参数 NOEC 的对数正态分布统计值

Tab.2 Statistics of Log-normal Distribution for Exposure and NOEC Data of 4 PAEs

统计值	暴露浓度的自然对数				毒性数据 NOEC 的自然对数			
	DMP	DEP	DBP	DEHP	DMP	DEP	DBP	DEHP
均值 (μg/L)	-0.838	-0.429	1.790	1.204	9.732	9.028	6.182	5.879
标准偏差 (μg/L)	0.654	0.605	1.274	0.953	1.211	1.160	0.885	0.817
正态检验值 p	0.950	0.745	0.408	0.683	0.967	0.883	0.992	0.351

2.2 安全阈值评价结果

根据表 2 列出的均值和标准差,构造 PAEs 的

暴露浓度和生态毒性参数 NOEC 的累积分布函数, 为了比较分析 PAEs 对水生生物的风险, 将暴露浓度曲线和毒性效应曲线放在同一坐标系, 采用 Matlab 7.0 软件分析计算结果, 如图 1 所示。由于实际暴露浓度总体上大大低于水生生物对 PAEs 的耐受

水平, 因此前者分布显著较后者偏左, 如果两者数值相差很大, 两条累积分布曲线距离较宽, 对水生生物的风险概率很小; 两条分布曲线若相交, 即使重合面积非常小, 也将对生物敏感物种构成很大的威胁; 若两者数值相差不大, 分布曲线上将有重合。

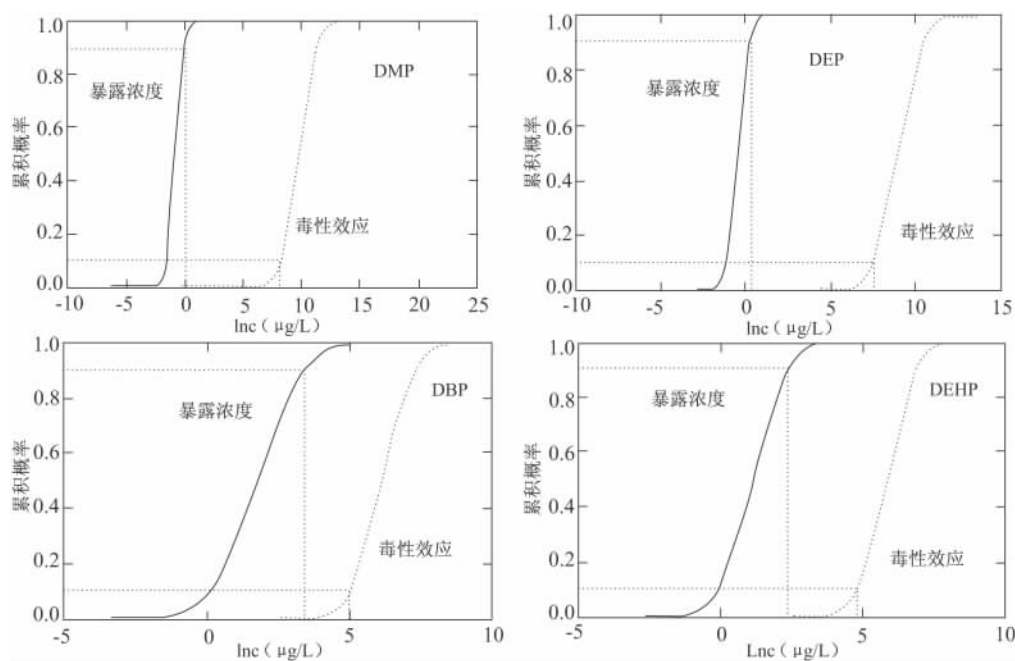


图 1 长江重庆段水体 PAEs 的暴露浓度和生态毒性参数 NOEC 的累积分布曲线

Fig. 1 Cumulative Distribution Curves for Exposure Concentrations and Toxicity Effective of the 4 PAEs

比较毒性效应累积分布曲线上 10% 处的浓度与环境暴露水平累积分布曲线上 90% 处浓度之间的比值, DMP、DEP、DBP、DEHP 在 90% 处的暴露浓度分别为 0.002、0.347、3.428、2.427 $\mu\text{g/L}$ (相当于实际环境浓度分别为 1.00、1.42、30.81、11.32 $\mu\text{g/L}$), 在 10% 处的毒性效应浓度分别为 8.182、7.541、5.052、4.836 $\mu\text{g/L}$ (相当于实际 NOEC 毒性参数分别为 3.575 59、1.884 59、156.33、125.91 $\mu\text{g/L}$), 4 种 PAEs 的安全阈值分别为 4.310 79、21.71、1.47、1.99, 比值均大于 1, 说明 PAEs 的暴露浓度对水生生物不构成威胁; 安全阈值越大, 风险越小, 4 种 PAEs 的风险大小为: DBP > DEHP > DEP > DMP。

2.3 概率曲线分布比较

在安全阈值法研究的基础上, 为进一步明确生物物种受某一影响水平下, 环境中污染物的浓度值超出生物毒性值的概率, 采用概率曲线分布法进行分析。图 2 为 4 种邻苯二甲酸酯的联合概率曲线, 曲线上的每个点代表相应比例下生物物种受影响的概率和相应影响水平下环境浓度超出毒性的概率^[12]。以 HC_5 作为可接受的影响效应水平终点,

即当 5% 的水生生物物种受到影响时, DBP、DEHP 的浓度超过毒性值的风险概率分别为 1.06×10^{-2} 、 2.35×10^{-4} , DMP、DEP 的风险概率均低于 10^{-8} , 风险概率大小为 DEP > DMP。

通过比较可以看出, 所研究区域的 PAEs 风险差别很大, 尽管 DBP 对水生生物的毒性不及 DEHP, 但其暴露浓度水平相对于其他 3 种 PAEs 最高, 因此风险最大; DEHP 毒性略高于 DBP, 但其暴露水平远低于 DBP, 因此其风险概率比 DBP 约低 2 个数量级; DMP、DEP 的暴露浓度都很低, 且毒性很弱, 因此两者的风险很低。总之, 概率曲线分布反映了各损害水平下暴露浓度超过相应临界浓度值的概率, 体现了暴露状况和暴露风险之间的关系。曲线的位置反映了污染物生态风险大小, 曲线越靠近坐标轴, 风险越小, 4 种 PAEs 风险大小为: DBP > DEHP > DEP > DMP, 它们的联合概率曲线都非常贴近左、下两轴 (横坐标生物物种受影响概率远远低于 1.0), 反映了 PAEs 很低的暴露风险。

2.4 评价方法的局限

相对于传统的风险商法, 概率风险更直观的预

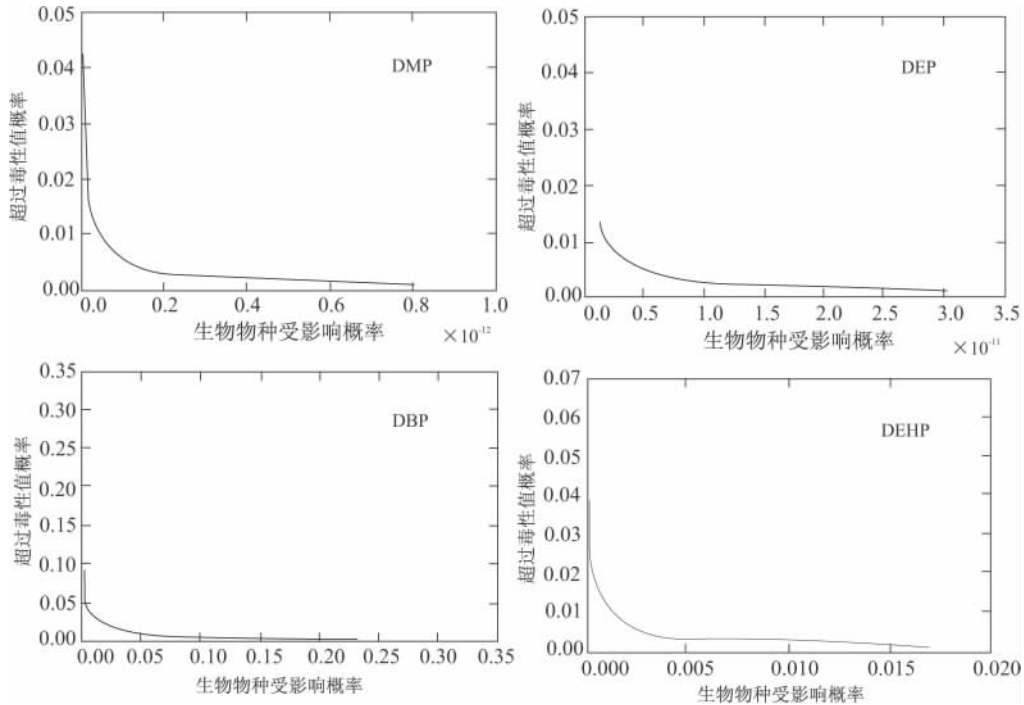


图 2 4 种 PAEs 对水生生物毒性的联合概率曲线

Fig. 2 Joint Risk Probability Curves for 4 PAEs

测生态风险,评估污染物的分布,具有确切的概率意义。但在目前有限的资料条件下,上述结论只能反映现有数据条件下的结果,且该分析方法存在着许多不确定因素,如毒性数据缺乏和风险源的遗漏,并且采用不同的暴露模型和风险模型,分析结果将有较大的差异。尽管本研究设法合理地选取毒理参数,然而所收集的参数并不能完全代表研究区真实的生物物种,因此可以认为是一种初步定量评估。如果需要更加合理的精确定量风险评估,需要应用当地调查的毒性数据来提供更加真实的毒性估计^[22]。此外,如果能将各生物在生态系统结构和功能中的作用充分考虑,则危害物对种群、生物群落以及生态系统影响的生态风险评价将会更加准确。

3 结论

运用安全阈值法和概率曲线分布法,对长江重庆段水体中 4 种邻苯二甲酸酯的概率风险进行了评价。DMP、DEP、DBP、DEHP 的安全阈值分别为 4 310.79、21.71、1.47、1.99,比值均大于 1,说明它们的暴露浓度对水生生物无风险。以 HC_5 作为水生生物可接受的效应水平终点,4 种邻苯二甲酸酯超过毒性值的风险大小依次为:DBP>DEHP>DEP>DMP,结果与安全阈值法一致,DBP 和 DE-

HP 的风险概率分别为 1.06×10^{-2} 、 2.35×10^{-4} ,DMP、DEP 的风险概率均低于 10^{-8} 。两种概率风险方法从不同的角度反映了长江重庆段水体中邻苯二甲酸酯对水生生物的生态风险。

参考文献:

- [1] 张 渝,张新申,杨 坪,等.分散式固相萃取净化-气相色谱-质谱联用测定土壤中的邻苯二甲酸酯[J].分析化学,2009(10):1 535~1 538.
- [2] MATSUMOTO M,KOIZUMI M H,EMA M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: A review of recent studies on reproduction[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology,2008(50):37~49.
- [3] AMIR S,HAFIDI M,MERLINA G,et al. Fate of phthalic acid esters during composting of both lagooning and activated sludges[J]. Process Biochemistry,2005(40):2 183~2 190.
- [4] WANG F,XIA X H,SHA Y J. Distribution of Phthalic Acid Esters in Wuhan section of the Yangtze River,China[J]. Journal of Hazardous Materials,2008(154):317~324.
- [5] 郭志顺,罗财红,张卫东,等.三峡库区重庆段江水中持久性有机污染物污染状况分析[J].中国环境监测,2006,22(4):45~48.
- [6] 扈 庆,张 珊,王良超,等.重庆市主城给水厂邻苯二甲酸酯的研究[J].给水排水,2009(5):16~18.
- [7] SOLOMON K R,SIBLEY P. New concepts in ecological risk assessment; where do we go from here? [J]. Mar Pollut Bull,

- 2002,44(4):279~285.
- [8] ÖBERG T, BERGBÄCK B. A review of probabilistic risk assessment of contaminated land[J]. *JSoils & Sediments*, 2005, 5(4):213~224.
- [9] 张智, 李灿, 曾晓岚, 等. QUAL2E 模型在长江重庆段水质模拟中的应用研究[J]. *环境科学与技术*, 2006(1):1~3.
- [10] US EPA. Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater[S/OL]. Method 606-phthalate ester. Washington DC, USEPA. <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>
- [11] US EPA. Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume III-Part A, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment[S/OL]. (2001). <http://www.epa.gov/superfund/RAGS3A/index.htm>.
- [12] 刘志全, 李丽和, 李秀金, 等. 石油化工污染土壤中萘的生态风险评价[J]. *中国环境科学*, 2006, 26(6):746~750.
- [13] 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, 2/3(21):350~358.
- [14] SOLOMON K R, BAKER D B, RICHARDS P, et al. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15:31~76.
- [15] 石璇, 杨宇, 徐福留, 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.
- [16] SOLOMON K R, GIESY J, JONES P. Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment[J]. *Crop Prot*, 2000:649~655.
- [17] HANSON M L, SOLOMON K R. New technique for estimating thresholds of toxicity in ecological risk assessment[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36:3 257~3 264.
- [18] SWARTJES F A. Risk-based assessment of soil and groundwater quality in the Netherlands: Standards and remediation urgency[J]. *Risk Analysis*, 1999, 19(6):1 235~1 249.
- [19] BRAIN R A, SANDERSON H, SIBLEY P K, et al. Probabilistic ecological hazard assessment: Evaluating pharmaceutical effects on aquatic higher plants as an example[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 64(2):128~135.
- [20] WHEELER J R, GRIST E P M, LEUNG K M Y, et al. Species sensitivity distributions: Data and model choice[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45:192~202.
- [21] OECD. OECD Environment, Monographs 92, Guidance Document for Aquatic Effects Assessment[S/OL]. (1995). <http://www.oecd.org/document/>.
- [22] 李志博, 骆永明, 宋静, 等. 土壤重金属污染的生态风险评估分析: 个案研究[J]. *土壤*, 2006, 38(5):565~570.

PROBABILISTIC RISK ANALYSIS FOR PHTHALATE ACID ESTERS OF WATER BODY IN CHONGQING SECTION OF THE YANGTZE RIVER

LUO Gu-yuan¹, DU Xian¹, XU Xiao-yi¹, CAI Wen-liang¹, CAO Jia², SHU Wei-qun²

(1. Key Laboratory of Eco-environment in Three Gorge Reservoir Region Under the State Ministry of Education, Chongqing 400045, China;

2. Departement of Environmental Hygiene, School of Military Preventive Medicine, Third Military Medical University, Chongqing 430038, China)

Abstract: Based on the observed PAEs concentration of 12 sampling sections from the area and No Observed Effect Concentrations (NOEC) of PAEs to aquatic organism species from the EPA database, two approaches were applied and evaluated for probabilistic risk assessment of 4 Phthalate Acid Esters (PAEs) in the Yangtze River of Chongqing section. It was found that 10% of the safety margin value were 4 310.79, 21.71, 1.47, 1.99 for Dimethyl ester (DMP), Diethyl ester (DEP), Dibutyl ester (DBP), bis(2-Ethylhexyl) ester (DEHP), respectively, which indicated non-potential ecological risk for aquatic organism. In addition, application of probability distribution curves in the basic safety margin value and using HC5 (hazardous concentration for 5% of species) as the endpoint of effect levels, the probability of exceeding an exposure concentration for DBP and DEHP were 1.06×10^{-2} and 2.35×10^{-4} respectively. Furthermore, associated with this specific probability of effects, 4 individual PAEs followed the order of DBP > DEHP > DEP > DMP, which was in accordance with the method of margin of safety. Two kinds of probabilistic risk methods reflected the ecological risks of Phthalate Acid Esters from different angles.

Key words: phthalate acid esters (PAEs); ecological risk; aquatic organism; margin of safety; probability distribution curve