

汉江下游水体和鱼体多环芳烃分布特征及健康风险

汪红军, 郑金秀, 李嗣新, 梁友光, 池仕运, 周连凤, 熊文

(水利部中国科学院水工程生态研究所 水利部水工程生态效应与生态修复重点实验室, 湖北 武汉 430079)

摘要:研究汉江下游水体及鱼体多环芳烃(PAHs)含量,进行健康风险评价,为汉江下游 PAHs 污染防治提供基础资料。在汉江下游 8 个代表性水厂取水口采集水样及在相应江段渔获物中选取 7 种典型鱼,利用气相色谱质谱联用仪(GC-MS)测定水样及鱼肌肉中 16 种优控多环芳烃的含量,并用美国环保局(USEPA)推荐的健康风险评价模型进行健康风险评价。8 个采样断面水体中 Nap、Ace、Phe、An、BaA、BkF 检出率为 100%, BbF、InD 等均未检出,其他多环芳烃检出率分别为 Fle 50%、Acy 25%、Flu 62.5%、Pyr 25%、Chr 25%、BaP 75%、DahA 12.5%、BghiP 25%。汉江下游水体中 16 种 PAHs 总含量平均值为 100.67 ng/L,最小值为 65.8 ng/L,最大值为 155.94 ng/L。结构组成主要以低环为主(70.4%),中环其次(22.2%),高环最低(7.4%)。7 种鱼体内 16 种优控 PAHs 的含量范围为 $(43.42 \pm 0.50) \sim (113.06 \pm 3.57)$ ng/g,平均组成低环、中环、高环 PAHs 分别占总 PAHs 的 57.9%、20.2%、21.9%。高环在鱼体内比例显著高于在水体中,表明高环 PAHs 在鱼体内的富集能力更强。饮用水健康风险估算总量为 $2.25 \times 10^{-8} \sim 5.32 \times 10^{-8}$ /a,总体水平为风险不明显;7 种鱼食用的 PAHs 健康风险估算范围为 $8.00 \times 10^{-7} \sim 2.08 \times 10^{-6}$ /a,总体评价为可接受水平,均低于国际辐射防护委员会推荐的最大可接受风险水平 5.0×10^{-5} /a,部分鱼食用的人体健康风险值高于 USEPA 建议的可接受风险 1.0×10^{-6} /a。

关键词:多环芳烃;健康风险;水体;汉江下游;鱼体

中图分类号:X522,X503.225 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-3075(2016)06-0051-08

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一类全球性的持久性有机污染物(Zedek, 1980),分布广泛,具有亲脂性及不同程度的挥发性,低分子量的 PAHs 呈现气态,而高分子量的 PAHs 则易吸附在颗粒物表面,具有致癌、致畸性和致突变效应(Luo et al, 2008)。在已发现 PAHs 中有 400 多种具有致癌作用,而其中苯并(a)芘的致癌性最强,在各国的饮用水标准中多用其来控制化合物。美国环保局(USEPA)已将萘、苊、芴等 16 种 PAHs 列为优先控制的污染物。PAHs 能够通过废水排放、大气沉降、地表径流及原油泄漏等多种途径进入水体,对水生生物及人体健康构成威胁。在我国的一些江河、湖泊的水体及其中的鱼类体内已检出了 PAHs 的存在(陈宇云和朱利中,2010;秦宁等,2013;谢文平等,2014)。

汉江是长江中游最大支流,流域水资源较为丰

富,中游的丹江口水库是南水北调中线工程的取水水源地。近年来,汉江下游城市工业迅猛发展,排放的工业废水对汉江水质安全构成严重威胁;随着中线工程一期工程实施(设计年均调水量为 95 亿 m^3),丹江口水库下泄流量大幅减小,直接导致下游年均流量减小,水体稀释自净能力减退,水环境容量下降。汉江下游为人口密集区,为 900 多万城镇居民生产生活重要水源取水区,水质安全保障更为重要;鱼类处于水生态系统食物链的顶端,是水生态系统的重要组成部分,水环境中的多环芳烃通过鳃、皮肤或食物经口进入鱼体内累积(Aas et al, 2000;Kim et al,2008),人类食用后存在健康风险。目前对汉江下游 PAHs 的污染研究鲜有报道。本研究采集了下游江段的水样及部分鱼类样品,研究 PAHs 含量,采用美国环保局(USEPA)推荐的评价模式进行了健康风险评价,以期为汉江下游 PAHs 污染防治提供基础资料。

1 材料与方法

1.1 采样站点与样品采集

1.1.1 采样站点 2015 年 12 月,在汉江下游干流重要水源地取水口设置 8 个水样采样断面,如图 1。具体采样位置:钟祥皇庄水厂取水口(ZX,

收稿日期:2016-06-12

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目-基于鱼类呼吸毒性效应的水环境早期预警生物标志物研究(51509169);国家自然科学基金项目(51309167;51679153)。

作者简介:汪红军,1981 年生,男,工程师,主要从事生态毒理学及水环境化学研究。E-mail: wanghj@mail.ihe.ac.cn

通信作者:熊文。E-mail: xiongwen@mail.ihe.ac.cn

N31°12'8.03"E112°34'15.82"),沙洋水厂取水口(SY, N30°42'25"E112°35'51"),潜江泽口水厂取水口(QJ, N30°29'58"E112°52'28"),天门岳口二水厂取水口(TM, N30°29'58"E113°4'12"),仙桃二水厂取水口(XT, N30°22'45"E113°27'16"),汉川水厂取水口(HC, N30°38'7"E113°50'14"),东西湖白鹤咀水厂取水口(DXH, N30°35'33"E114°7'40"),汉口宗关水厂取水口(HK, N30°34'41"E114°12'58")。

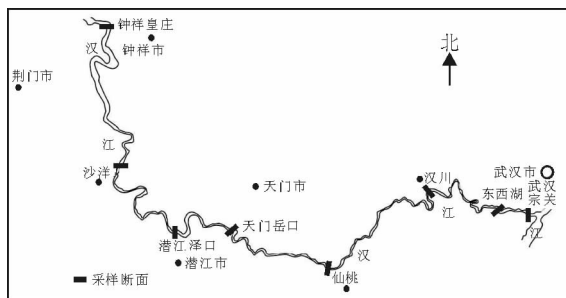


图1 采样断面位置

Fig.1 Location of the sampling cross-sections

1.1.2 样品采集 水样每个断面采集1个样点,每个样点设3个平行样,采集2 L水样,样品暗处冷藏(4℃)运回实验室尽快测定。鱼类样品分别在相应江段渔获物中选取几种常见鱼类,包括鲫 *Cyprinus auratus*、鲤 *Cyprinus carpio*、赤眼鳟 *Squaliobarbus curriculus*、鳊 *Siniperca chuatsi*、鲢 *Silurus asotus*、黄颡鱼 *Pelteobagrus fulvidraco* 和翘嘴鲇 *Culterilishaeformis*。取鱼脊背和胸腔两侧肌肉,冷冻干燥3~4 d,于干燥器中保存。

1.2 实验材料与仪器

实验仪器气相色谱-质谱联用仪为安捷伦公司的GC6890/MSD5975系列;C18固相萃取柱,旋转蒸发仪(BUCHI/Vacuum controller V-800,德国);氮吹仪。

1.3 样品检测与质量控制

1.3.1 水样的前处理 准确量取样品2 L,采用C18柱富集水样,C18柱在使用前依次用二氯甲烷、甲醇、蒸馏水各5 mL活化,每次加液后保持6 min;将活化好的C18柱固定在固相萃取装置上,使水样过柱的速度控制在10 mL/min;用10 mL二氯甲烷为洗脱剂,分3次淋洗(4、3和3 mL);洗脱剂用无水硫酸钠除去水后旋转蒸发浓缩至3 mL,移至氮吹仪上,用柔和的氮气吹干液体,使用正己烷做溶剂置换并加入内标化合物(氘代菲10 μg/mL)定容至1 mL,用于定量分析(王东红等,2007;刘新等,2011)。

1.3.2 鱼类样品的前处理 将鱼肌肉样品冷冻干燥,干燥器中保存的鱼体肌肉研磨为细末。取样品2 g,与3 g硅藻土混合均匀,在萃取池中依次装入3 g硅藻土、9 g氧化铝、6 g硅胶、2 g无水硫酸镁以及鱼样与硅藻土的混合物,采用二氯甲烷作为抽提溶剂,使用快速溶剂萃取仪对样品在温度100℃、压力10.34 MPa条件下加热6 min后萃取6 min;以萃取池体积65%的二氯甲烷分4次进行淋洗,氮气吹扫3 min。上述过程重复4次。所得萃取液以氮气浓缩至1 mL,再加入10 mL正己烷浓缩至约1 mL,最后用正己烷定容至5 mL用于GC-MS分析(王汨等,2013)。

1.3.3 样品多环芳烃的测定 标准物质使用USEPA规定的16PAHs混合标样(SUPELCO,美国)。DB-5MS石英毛细管色谱柱(0.25 μm × 0.25 mm × 30 μm);载气为高纯氮气,流量为1 mL/min,自动不分流进样,进样体积为2 μL;升温程序为:初始温度为80℃,保持1 min,然后以20℃/min升至160℃,再以5℃/min升至290℃,保留5 min;进样口温度为290℃,检测器温度为320℃;通过检索NIST质谱谱库和色谱峰保留时间进行定性分析,并采用内标峰面积法和6点校正曲线定量测定16种PAHs(Qiao et al,2006;尹怡等,2011)。

1.3.4 质量控制与质量保证 实验中在处理样品的同时同步完成方法空白和程序空白进行质量控制;在采样过程中,每个样点设置3个平行样,鱼类样品为减少同种鱼类个体差异,将不同体长、体重的同种鱼取样后随机混合作为1个样品单元,同样取3个平行样品进行分析。检测时做方法回收率和方法检出限,具体如表1。

1.4 暴露量估算与风险评估

污染物通过长期饮用水及食用鱼类等途径在人体累积,影响健康。由于鱼体内不同部位对多环芳烃的富集系数差异较大,基于人类食用鱼体的主要部位为肌肉,参考美国USEPA方法,本文选取鱼体肌肉作为主要暴露风险源。其长期暴露量的CDI(mg/<kg·d>)估算公式(秦宁等,2013)分别为:

$$CDI_{\text{饮用}} = C_w \times IR_w \times EF \times ED / (BW \times AT) \quad (1)$$

$$CDI_{\text{食用}} = C_f \times IR_f \times BF \times ED / (BW \times AT) \quad (2)$$

式中, C_w 为水体中PAHs的浓度(mg/L), C_f 为鱼体中PAHs的浓度(ng/g); IR_w 为日饮水量,取值2L/d; IR_f 为鱼类等水产品的进食率,根据2015年统计年鉴,湖北地区水产品人均食用量为10.8 kg/a; EF 为暴露频率,取值365 d/a; BF 为鱼类健康富集

因子;ED 为暴露时间,致癌物通常取 70 a;BW 为平均人体重(58.6kg);AT 为总平均暴露时间(70 a ×365 d/a)。

表 1 PAHs 的回收率和方法检出限

Tab.1 Recovery and method detection limits for PAHs in water and fish

PAHs		回收率/%		检出限	
		水样	鱼样	水样/	鱼样/
				ng · L ⁻¹	ng · g ⁻¹
萘	Nap	78 ~ 89	105 ~ 130	1.0	0.2
苊	Ace	88 ~ 93	78 ~ 83	1.0	0.2
芴	Fle	72 ~ 89	88 ~ 121	1.0	0.2
二氢苊	Acy	96 ~ 108	87 ~ 120	1.0	0.2
菲	Phe	99 ~ 115	86 ~ 123	1.0	0.2
蒽	An	88 ~ 101	93 ~ 102	1.0	0.2
荧蒽	Flu	78 ~ 96	97 ~ 126	1.0	0.2
芘	Pyr	78 ~ 102	94 ~ 122	1.0	0.2
蒾	Chr	57 ~ 66	99 ~ 117	1.0	0.2
苯并(a)蒽	BaA	54 ~ 65	81 ~ 96	1.0	0.3
苯并(b)荧蒽	BbF	33 ~ 53	97 ~ 126	1.0	0.3
苯并(k)荧蒽	BkF	38 ~ 52	121 ~ 134	1.0	0.3
苯并(a)芘	BaP	52 ~ 75	96 ~ 109	1.0	0.3
二苯并(a,h)蒽	DahA	21 ~ 46	103 ~ 111	1.0	0.3
苯并(g,h,i)芘	BghiP	14 ~ 52	95 ~ 113	1.0	0.3
茚并(1,2,3-cd)芘	InD	21 ~ 36	93 ~ 117	1.0	0.3

采用美国 EPA 推荐的健康风险评价方法(USE-PA,1989)评估 PAHs 的健康风险。致癌风险计算公式:

当 Risk 值不大于 0.01;
$$\text{Risk} = \text{CDI} \times \text{SF} \tag{3}$$

当 Risk 值大于 0.01;
$$\text{Risk} = 1 - \exp(-\text{CDI} \times \text{SF}) \tag{4}$$

式中,SF 为化学致癌物的致癌斜率系数,经口暴露取值为 7.3(kg · d)/mg(李新荣等,2009)。

16 种优控多环芳烃的联合致癌效应应用 BaP 等效系数转化为等毒性效应的 BaP 浓度再进行估算,等效系数可以反映各种多环芳烃的毒性差别,等效系数越大,毒性越强(石璇等,2004)。等效浓度法在健康风险评价中得到广泛应用,常用的等效因子是转换系数(Nisbet & Laygoy,1992),具体见表 2。

表 2 PAHs 的 BaP 等效因子

Tab.2 Toxic equivalent factors (TEFs) of the 16 PAHs

PAHs	TEFs	PAHs	TEFs
Nap	0.001	Chr	0.01
Ace	0.001	BaA	0.1
Fle	0.001	BbF	0.1
Acy	0.001	BkF	0.1
Phe	0.001	BaP	1
An	0.01	DahA	5
Flu	0.001	BghiP	0.01
Pyr	0.001	InD	0.1

2 结果与分析

2.1 汉江下游水体中 PAHs 分布状况

汉江下游水体中 16 种优控 PAHs 含量见图 2、表 3。8 个采样断面中 Nap、Ace、Phe、An、BaA、BkF 检出率为 100%,其他多环芳烃检出率分别为 Fle 50%、Acy 25%、Flu 62.5%、Pyr 25%、Chr 25%、BaP 75%、DahA 12.5%、BghiP 25%,BbF、InD 等均未检出。汉江下游总 PAHs 平均值为 100.67 ng/L,最小值为 65.8 ng/L,最大值为 155.94 ng/L。

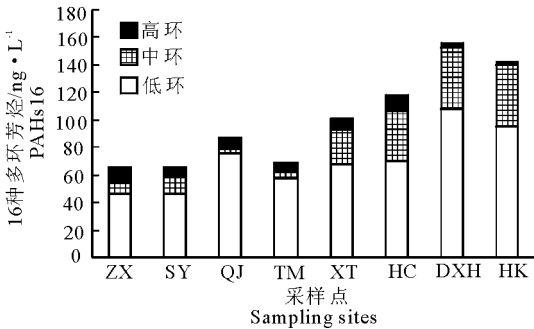


图 2 汉江下游水体中 PAHs 含量

Fig.2 PAHs content of water from the lower Hanjiang River

表 3 汉江下游水体中 PAHs 含量及检出率

Tab.3 PAHs content and detection rate in water from the lower Hanjiang River

PAHs	平均值 /ng · L ⁻¹	标准 偏差	最小值/ ng · L ⁻¹	最大值/ ng · L ⁻¹	检出 率/%	环 数
Nap	15.51	2.84	11.95	19.95	100.00	2
Ace	22.20	10.02	5.60	36.80	100.00	3
Fle	6.49	7.38	0.00	18.70	50.00	3
Acy	4.32	7.49	0.00	17.80	25.00	3
Phe	15.64	2.70	11.10	19.50	100.00	3
An	6.69	1.17	5.30	8.75	100.00	3
Flu	1.61	1.05	0.00	3.33	62.50	4
Pyr	3.46	6.02	0.00	15.00	25.00	4
Chr	4.73	8.25	0.00	20.80	25.00	4
BaA	12.60	9.18	1.70	27.40	100.00	4
BbF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5
BkF	4.53	3.00	0.00	9.84	100.00	5
BaP	2.39	0.29	2.01	2.96	75.00	5
DahA	0.23	0.60	0.00	1.80	12.50	5
BghiP	0.29	0.50	0.00	1.20	25.00	6
InD	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6
ΣPAHs	100.67	32.94	65.80	155.94	100.00	
低环 PAHs	70.85	20.68	45.91	107.98	100.00	
中环 PAHs	22.40	16.56	3.55	44.50	100.00	
高环 PAHs	7.43	3.15	2.01	12.06	100.00	

从汉江下游取水口采样断面的空间分布来看,武汉东西湖白鹤咀水厂取水口总 PAHs 最高(155.94 ng/L),沙洋水厂取水口最低(65.8 ng/L),

总体趋势为从上游至下游逐渐升高。天门岳口取水口浓度 (69.08 ng/L) 低于潜江泽口取水口 (87.35 ng/L)。

汉江下游水体中 16 种优控 PAHs 组成平均值主要以低环为主, 中环其次, 高环最低。低环所占比例为 59.3% ~ 86.1%, 潜江泽口水厂取水口比例最高, 汉川水厂取水口最低; 中环为 5.1% ~ 31.4%, 潜江泽口水厂取水口比例最低, 汉川水厂取水口比例最高; 高环为 1.4% ~ 18.3%, 钟祥水厂取水口比例最高, 汉口宗关水厂取水口比例最低。

2.2 汉江下游鱼体中 PAHs 分布状况

长江下游江段的 7 种鱼体内 16 种优控 PAHs 的含量检测结果见图 3, 7 种鱼类体内总 PAHs 含量从高到低的顺序为鳢、翘嘴鲇、鲤、赤眼鲮、黄颡鱼、鲫、鳊, 含量分别为 (113.06 ± 3.57) 、 (68.98 ± 1.42) 、 (67.70 ± 13.56) 、 (64.11 ± 0.03) 、 (58.17 ± 3.45) 、 (47.44 ± 8.76) 、 (43.42 ± 0.50) ng/g。鲤体内富集了 10 种多环芳烃, 其中 Nap、Acy、An 等 3 种检出率为 100%, Ace、BaA、BbF、DahA、BghiP、InD 等 6 种 PAHs 均未检出; 鲫体内富集了 9 种多环芳烃, Nap、Acy、An 等 3 种检出率为 100%, Ace、Chr、BaA、BbF、DahA、BghiP、InD 等 7 种均未检出; 赤眼鲮体内富集了 14 种多环芳烃, 其中 Nap、Ace、Fle、Acy、Phe、An、Flu、Pyr、BaA、BkF、InD 检出率为 100%, BbF、BghiP 未检出; 鳊体内富集了 Nap、Acy、Phe、An、Pyr、BkF、InD 等 7 种多环芳烃, 且检出率均为 100%, 另外 9 种多环芳烃均未检出; 鳢体内富集了除 Fle 外其他 15 种多环芳烃, 除 Acy 检出率为 50% 外, 其他 14 种多环芳烃检出率为 100%; 黄颡鱼体内富集了 11 种多环芳烃, Ace、BbF、DahA、BghiP、InD 等 5 种多环芳烃未检出; 翘嘴鲇则除 BghiP、InD 2 种未检出外, 其余 14 种多环芳烃检出率均为 100%。总体看 Nap、An 检出率最高, 在所有 7 种鱼体中均有检出, BaA、BghiP、InD 检出率较低。

在 7 种鱼体内 PAHs 的平均组成中, 低环 PAHs、中环 PAHs、高环 PAHs 分别占总 PAHs 的 57.9%、20.2%、21.9%, 总体为低环 > 高环 > 中环。7 种鱼中翘嘴鲇中环比例最高 (27.3%), 高环其次 (22.7%), 低环最低 (19.0%); 鲤体内则低环最高 (71.7%), 中环其次 (14.2%), 高环最低 (14.1%); 另外 5 种鱼体内 PAHs 的组成中低环 PAHs、中环 PAHs、高环 PAHs 分别占总 PAHs 均为低环最高, 高环其次, 中环最低。

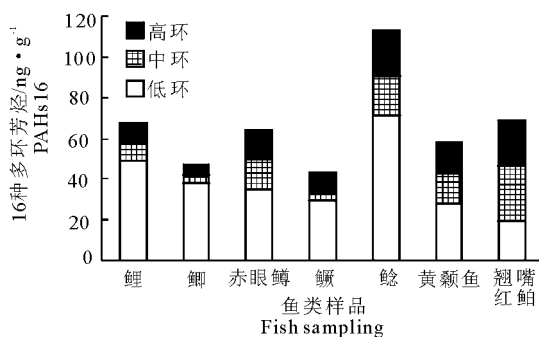


图3 汉江下游鱼体中 PAHs 含量

Fig. 3 PAHs content in fish from the lower Hanjiang River

2.3 汉江下游水体和鱼体中 PAHs 的健康风险

根据健康风险评价模型和参数, 汉江下游饮用水及食用鱼类健康风险评价结果见表 4 和表 5。

饮用水的健康风险总量为 $2.25 \times 10^{-8} \sim 5.32 \times 10^{-8}$ /a, 最高风险在东西湖取水口, 最低风险则在钟祥和沙洋区域。在 16 种多环芳烃的风险值中, Nap 在钟祥水源风险最高 (6.13×10^{-9} /a), Phe 则在沙洋风险最高 (6.07×10^{-9} /a), 在其他水体中 Ace 风险最高 ($6.86 \times 10^{-9} \sim 1.26 \times 10^{-8}$ /a)。鳊健康风险最低 (8.00×10^{-7} /a), 鳢健康风险最高 (2.08×10^{-6} /a), 7 种鱼食用的人体健康风险由高到低的顺序为鳢、翘嘴鲇、鲤、赤眼鲮、黄颡鱼、鲫、鳊。

3 讨论

3.1 汉江下游水体及鱼体 PAHs 分布水平

汉江下游水体中总 PAHs 平均含量高于滦河的均值 99.4 ng/L (Cao et al, 2010), 与黄河 (121.3 ng/L) 相当 (Wang et al, 2009), 低于松花江的 534 ng/L (孙清芳等, 2010)、珠江三角洲的 944 ~ 6 654 ng/L (罗孝俊等, 2006)、大辽河流域的 6 471.1 ng/L (Guo et al, 2007)、长江三角洲的 201.1 ng/L (Zhang et al, 2012) 以及长江干流武汉段的 2 095 ng/L、支流的 681 ng/L (冯承莲等, 2007)。王彻华和彭彪 (2001) 研究表明, 长江各江段每 1 L 水体多环芳烃总含量平均值达几十微克, 最大近百微克, 最高两点出现在重庆江段和南京江段。另外, 刘新等 (2011) 调查了自来水管网的出水中多环芳烃总量在 174 ~ 658 ng/L。汉江下游水体 PAHs 含量与国外河流比较, 明显高于法国塞纳河的 20 ng/L (Fernandes et al, 1997) 和美国密西西比河的 62.9 ~ 144.7 ng/L (Zhang et al, 2007); 与典型湖泊比较, 低于巢湖的 170.7 ng/L (秦宁等, 2013)、太湖的 134.5 ng/L (Qiao et al, 2006), 高于小白洋淀

的 51.0 ng/L(朱樱等,2009)。汉江下游水体 PAHs 含量与国内其他水体比较相对较低,受到污染较少,但显著高于国外主要河流的水平。我国将苯并(a)芘 BaP 列为优先控制污染物,本研究发现除汉川水厂取水口超出地表水环境质量标准(GB3838-2002)

集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值 2.8 ng/L外,其余各点均未超标,且均未超过生活饮用水卫生国家标准(GB5749-2006)规定的限值 10 ng/L。

表 4 汉江下游饮水 PAHs 健康风险

Tab.4 Health risk assessment of PAHs in drinking water from the lower Hanjiang River

PAHs	ZX	SY	QJ	TM	XT	HC	DXH	HK
Nap	6.13 × 10 ⁻⁹	4.85 × 10 ⁻⁹	4.10 × 10 ⁻⁹	4.73 × 10 ⁻⁹	6.35 × 10 ⁻⁹	4.08 × 10 ⁻⁹	6.81 × 10 ⁻⁹	5.32 × 10 ⁻⁹
Ace	1.91 × 10 ⁻⁹	3.04 × 10 ⁻⁹	7.00 × 10 ⁻⁹	6.86 × 10 ⁻⁹	8.94 × 10 ⁻⁹	9.97 × 10 ⁻⁹	1.03 × 10 ⁻⁸	1.26 × 10 ⁻⁸
Fle	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	2.01 × 10 ⁻⁹	3.72 × 10 ⁻⁹	5.60 × 10 ⁻⁹	6.38 × 10 ⁻⁹
Acy	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	5.72 × 10 ⁻⁹	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	6.08 × 10 ⁻⁹	3.41 × 10 ⁻¹²
Phe	5.60 × 10 ⁻⁹	6.07 × 10 ⁻⁹	6.65 × 10 ⁻⁹	5.27 × 10 ⁻⁹	3.79 × 10 ⁻⁹	4.03 × 10 ⁻⁹	5.90 × 10 ⁻⁹	5.41 × 10 ⁻⁹
An	2.03 × 10 ⁻⁹	1.81 × 10 ⁻⁹	2.22 × 10 ⁻⁹	2.90 × 10 ⁻⁹	2.08 × 10 ⁻⁹	2.10 × 10 ⁻⁹	2.13 × 10 ⁻⁹	2.99 × 10 ⁻⁹
Flu	6.91 × 10 ⁻¹⁰	1.14 × 10 ⁻⁹	5.50 × 10 ⁻¹⁰	6.33 × 10 ⁻¹⁰	6.25 × 10 ⁻¹⁰	7.51 × 10 ⁻¹⁰	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²
Pyr	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	4.33 × 10 ⁻⁹	5.12 × 10 ⁻⁹	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²
Chr	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	7.10 × 10 ⁻⁹	5.82 × 10 ⁻⁹
BaA	2.01 × 10 ⁻⁹	2.97 × 10 ⁻⁹	9.56 × 10 ⁻¹⁰	5.80 × 10 ⁻¹⁰	3.65 × 10 ⁻⁹	6.78 × 10 ⁻⁹	8.09 × 10 ⁻⁹	9.35 × 10 ⁻⁹
BbF	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²
BkF	7.58 × 10 ⁻¹⁰	7.27 × 10 ⁻¹⁰	8.55 × 10 ⁻¹⁰	8.14 × 10 ⁻¹⁰	9.04 × 10 ⁻¹⁰	1.01E-09	7.71 × 10 ⁻¹⁰	6.86 × 10 ⁻¹⁰
BaP	3.36 × 10 ⁻⁹	1.86 × 10 ⁻⁹	1.77 × 10 ⁻⁹	1.80 × 10 ⁻⁹	1.84 × 10 ⁻⁹	1.74 × 10 ⁻⁹	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²
DahA	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	6.14 × 10 ⁻¹⁰	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²
BghiP	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.75 × 10 ⁻¹⁰	4.10 × 10 ⁻¹⁰	3.41 × 10 ⁻¹²
InD	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²	3.41 × 10 ⁻¹²
合计	2.25 × 10 ⁻⁸	2.25 × 10 ⁻⁸	2.98 × 10 ⁻⁸	2.36 × 10 ⁻⁸	3.45 × 10 ⁻⁸	4.03 × 10 ⁻⁸	5.32 × 10 ⁻⁸	4.85 × 10 ⁻⁸

表 5 汉江下游食用鱼类 PAHs 健康风险

Tab.5 Health risk assessment of PAHs in edible fish from the lower Hanjiang River

PAHs	鲤	鲫	赤眼鲮	鳊	鲢	黄颡鱼	翘嘴鲇
Nap	9.47 × 10 ⁻⁸	7.66 × 10 ⁻⁸	6.63 × 10 ⁻⁸	3.62 × 10 ⁻⁸	2.99 × 10 ⁻⁷	6.10 × 10 ⁻⁸	8.36 × 10 ⁻⁸
Ace	1.00 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹	5.04 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁹	3.98 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁹	4.83 × 10 ⁻⁸
Fle	4.37 × 10 ⁻⁷	1.66 × 10 ⁻⁷	1.43 × 10 ⁻⁷	1.00 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹	5.98 × 10 ⁻⁸	3.04 × 10 ⁻⁸
Acy	1.15 × 10 ⁻⁷	3.45 × 10 ⁻⁷	2.52 × 10 ⁻⁷	1.00 × 10 ⁻⁹	8.05 × 10 ⁻⁸	2.62 × 10 ⁻⁷	8.12 × 10 ⁻⁸
Phe	1.25 × 10 ⁻⁷	6.15 × 10 ⁻⁸	8.40 × 10 ⁻⁸	1.59 × 10 ⁻⁷	4.50 × 10 ⁻⁷	7.85 × 10 ⁻⁸	4.84 × 10 ⁻⁸
An	1.24 × 10 ⁻⁷	4.38 × 10 ⁻⁸	4.59 × 10 ⁻⁸	4.48 × 10 ⁻⁸	4.40 × 10 ⁻⁷	5.03 × 10 ⁻⁸	5.79 × 10 ⁻⁸
Flu	9.22 × 10 ⁻⁸	3.82 × 10 ⁻⁸	7.16 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁹	2.68 × 10 ⁻⁷	2.19 × 10 ⁻⁸	1.71 × 10 ⁻⁷
Pyr	7.52 × 10 ⁻⁸	3.46 × 10 ⁻⁸	6.14 × 10 ⁻⁸	6.75 × 10 ⁻⁸	2.86 × 10 ⁻⁸	2.12 × 10 ⁻⁸	7.46 × 10 ⁻⁸
Chr	9.32 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹	4.99 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁹	2.57 × 10 ⁻⁸	9.43 × 10 ⁻⁸	5.90 × 10 ⁻⁸
BaA	1.00 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹	8.29 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁹	4.10 × 10 ⁻⁸	1.33 × 10 ⁻⁷	1.99 × 10 ⁻⁷
BbF	1.00 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹	6.04 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁹	5.90 × 10 ⁻⁸
BkF	1.39 × 10 ⁻⁷	8.33 × 10 ⁻⁸	1.59 × 10 ⁻⁷	1.40 × 10 ⁻⁷	1.66 × 10 ⁻⁷	1.62 × 10 ⁻⁷	1.65 × 10 ⁻⁷
BaP	3.68 × 10 ⁻⁸	2.47 × 10 ⁻⁸	3.58 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁹	7.32 × 10 ⁻⁸	1.28 × 10 ⁻⁷	6.63 × 10 ⁻⁸
DahA	1.00 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹	2.64 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁹	3.72 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁹	1.27 × 10 ⁻⁷
BghiP	1.00 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹	5.09 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹
InD	1.00 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹	5.35 × 10 ⁻⁸	5.11 × 10 ⁻⁸	2.26 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁹	1.00 × 10 ⁻⁹
合计	1.25 × 10 ⁻⁶	8.74 × 10 ⁻⁷	1.18 × 10 ⁻⁶	8.00 × 10 ⁻⁷	2.08 × 10 ⁻⁶	1.07 × 10 ⁻⁶	1.27 × 10 ⁻⁶

汉江下游水体中 16 种优控 PAHs 组成平均值主要以低环为主,中环其次,高环最低,这与巢湖(秦宁等,2013)、广东罗非鱼养殖水域等基本一致(谢文平等,2014)。PAHs 除了自然成因外,主要来自人类活动以及能源的利用过程,煤和石油的不完全燃烧产物为 PAHs 的主要来源。水体中多环芳烃

的污染来源有较多的评价方法(Doong & Lin, 2004; 张光贵,2014),应用较广泛的方法是采用相同分子量的菲和蒽分析(冯承莲等,2007):蒽/(蒽 + 菲) > 0.1 则是燃烧源为主, <0.1 被认为是石油源的标志; <0.4 被认为是石油源,0.4 ~0.5 被认为是石油类物质的燃烧, >0.5 被认为是草木、煤的燃烧。本

研究中汉江下游各取样断面中蒽/(蒽+菲)均 >0.1 ,在 $0.23 \sim 0.35$,表明来源以燃烧源为主;钟祥、沙洋、潜江、天门上游江段 >0.5 ,以草木燃烧为主;下游江段 <0.4 ,为石油源。

鱼体 PAHs 含量,太原为 160.3 ng/g (xia et al, 2010)、香港地区为 $15.5 \sim 118 \text{ ng/g}$ (cheung et al, 2007)、巢湖为 320.9 ng/g (秦宁等, 2013)、广东罗非鱼 355.28 ng/g (谢文平等, 2014)、长江朱杨江段 9 种鱼为 $515.86 \sim 2\,803.78 \text{ ng/g}$ 、沱江富顺江段 6 种鱼为 $1\,295.05 \sim 8\,498.57 \text{ ng/g}$ (王汨等, 2013)。汉江下游鱼体 PAHs 含量水平低于太原、巢湖、广东(罗非鱼)、长江朱杨江段、沱江富顺江段等鱼,与香港地区相当。

3.2 汉江下游饮水及食用鱼类的健康风险评价

参考长期饮用水体及食用鱼类进行健康风险评价的结果,汉江下游饮水的 PAHs 健康风险估算总量均低于国际防护委员会(ICRP)推荐的最大可接受风险水平($5.0 \times 10^{-5}/\text{a}$)及瑞典环保局、荷兰建设和环境部推荐的最大可接受水平($1.0 \times 10^{-6}/\text{a}$) (谢文平等, 2014),总体健康风险较小;其风险水平也低于松花江的 $1.38 \times 10^{-7}/\text{a}$ (孙清芳等, 2010)、巢湖的 $4.32 \times 10^{-7}/\text{a}$ (秦宁等, 2013)。汉江下游鱼类食用健康风险水平在 $8.00 \times 10^{-7} \sim 2.08 \times 10^{-6}/\text{a}$,部分超出美国 EPA、瑞典环保局、荷兰建设和环境部推荐的可接受水平($1.0 \times 10^{-6}/\text{a}$),有潜在风险。Moon 等(2010)调查韩国海产品 PAHs 的致癌风险为 $2.85 \times 10^{-6}/\text{a}$;Xia 等(2010)调查太原包括鱼类在内食物样本的致癌风险,成人的范围是 $3.87 \times 10^{-5} \sim 4.04 \times 10^{-5}/\text{a}$;秦宁等(2013)对巢湖水产品食用的致癌风险模拟结果为 $8.08 \times 10^{-6} \sim 2.01 \times 10^{-5}/\text{a}$ 。汉江下游食用鱼的风险水平低于上述地区,健康风险相对较低。

根据 1999 年我国卫生部发布的《环境污染健康影响评价规范》,PAHs 风险度的可接受水平是 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-7}/\text{a}$ 。汉江下游饮水为风险不明显,而食用鱼类为可接受水平,表明汉江下游健康风险会随鱼类 PAHs 的富集效应而增加。7 种鱼食用的人体健康风险水平也有差异,表明不同鱼对 PAHs 的富集因子不同,可能源于鱼类食性、年龄、个体大小等差异(王晓迪等, 2015)。从水体和鱼体 PAHs 组成结构来看,高环在鱼体内占总 PAHs 比例比在水体中占总 PAHs 比例显著升高,表明高环 PAHs 比中环和低环 PAHs 在鱼体内的富集能力更强。

参考文献

- 陈宇云,朱利中,2010. 地表水体中多环芳烃污染的研究进展[J]. 安徽农业科学,38(15):8148-8153.
- 冯承莲,夏星辉,周迫,等,2007. 长江武汉段水体中多环芳烃的分布及来源分析[J]. 环境科学学报,27(11):1900-1908.
- 李新荣,赵同科,于艳新,等,2009. 北京地区人群对多环芳烃的暴露及健康风险评价[J]. 农业环境科学学报,28(8):1758-1765.
- 刘新,王东红,马梅,等,2011. 中国饮用水中多环芳烃的分布和健康风险评价[J]. 生态毒理学报,6(2):207-214.
- 罗孝俊,陈社军,麦碧娴,等,2006. 珠江三角洲地区水体表层沉积物中多环芳烃的来源、迁移及生态风险评价[J]. 生态毒理学报,1(1):17-24.
- 秦宁,何伟,王雁,等,2013. 巢湖水体和水产品中多环芳烃的含量与健康风险[J]. 环境科学学报,33(1):230-239.
- 石璇,杨宇,徐福留,等,2004. 天津地区地表水中多环芳烃的生态风险[J]. 环境科学学报,24(4):619-624.
- 王彻华,彭彪,2001. 长江干流主要城市江段微量有机物污染分析[J]. 人民长江,32(7):20-22.
- 王东红,原盛广,马梅,等,2007. 饮用水中有毒污染物的筛查和健康风险评价[J]. 环境科学学报,27(12):1937-1943.
- 王汨,闫玉莲,李建,等,2013. 长江朱杨江段和沱江富顺江段鱼类体内 16 种多环芳烃的含量[J]. 水生生物学报,37(2):358-364.
- 王晓迪,臧淑英,张玉红,等,2015. 大庆湖泊群水体和淡水鱼中多环芳烃污染特征及生态风险评估[J]. 环境科学,36(11):4291-4301.
- 谢文平,朱新平,郑光明,等,2014. 广东罗非鱼养殖区水体及鱼体中多环芳烃的含量及健康风险[J]. 农业环境科学学报,33(12):2450-2456.
- 孙清芳,冯玉杰,高鹏,等,2010. 松花江水中多环芳烃(PAHs)的环境风险评价[J]. 哈尔滨工业大学学报,42(4):568-572.
- 尹怡,郑光明,朱新平,等,2011. 分散固相萃取/气相色谱-质谱联用法快速测定鱼虾中的 16 种多环芳烃[J]. 分析测试学报,30(10):110-112.
- 张光贵,2014. 大通湖表层沉积物中多环芳烃的含量、来源与生态风险评估[J]. 水生态学杂志,35(1):46-49.
- 朱樱,吴文婧,王军军,等,2009. 小白洋淀水-沉积物系统多环芳烃的分布、来源与生态风险[J]. 湖泊科学,21(5):637-646.
- Aas E, Baussant T, Balk L, et al, 2000. PAH metabolites in bile, cytochrome P4501A and DNA adducts as environmental risk parameters for chronic oil exposure: a laboratory experiment with Atlantic cod [J]. Aquatic Toxicology, 51

- (2):241-258.
- Cao Z G, Liu J L, Luan Y, et al, 2010. Distribution and ecosystem risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Luan River, China [J]. *Ecotoxicology*, 19:827-837.
- Cheung K C, Leung H M, et al, 2007. Residual levels of DDTs and PAHs in freshwater and marine fish from Hong Kong markets and their health risk assessment [J]. *Chemosphere*, 66(3):460-468.
- Doong R, Lin Y T, 2004. Characterization and distribution of polycycliaromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao ping River, Tai wan [J]. *Water Research*, 38:1733-1744.
- Femandes M B, Sicre M A, Boireau A, et al, 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 34:857-867.
- Guo W, He M C, Yang Z F et al, 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China [J]. *Chemosphere*, 68:93-104.
- Kim S G, Park D K, Jang S W, et al, 2008. Effects of dietary benzo [a] pyrene on growth and hematological parameters in Juvenile Rockfish, *Sebastes schlegelii* (Hilgendorf) [J]. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 81(5):470-474.
- Luo X J, She J C, Mai B X, et al, 2008. Distribution, source apportionment, and transport of PAH in sediments from the Pearl River Delta and the Northern South China Sea [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55(1):11-20.
- Nisbet C, LaGoy P, 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16:290-300.
- Qiao M, Wang C, Huang S, 2006. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China [J]. *Environment International*, 32(1):28-33.
- USEPA, 1989. Risk assessment guidance for superfund (Volume 1) human health evaluation manual [R]. EPA/540/1-89/002. Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response.
- Wang L L, Yang Z F, Niu J F, et al, 2009. 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*, 169:460-465.
- Xia Z H, Duan X L, Qiu W X, et al, 2010. Health risk assessment on dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China [J]. *Science of the Total Environment*, 408(22):5331-5337.
- Zedeck M S, 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons: A review [J]. *Journal of Environmental Pathology and Toxicology*, 3(5/6):537-567.
- Zhang L F, Dong L, Ren L J, et al, 2012. Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the surface water of the Yangtze River Delta, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 24(2):335-342.
- Zhang S, Zhang Q, Darisaw S, et al, 2007. Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCB), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water in New Orleans Louisiana USA [J]. *Chemosphere*, 66:1057-1069.

(责任编辑 张俊友)

Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water and Fish of Lower Hanjiang River

WANG Hong-jun, ZHENG Jin-xiu, LI Si-xin, LIANG You-guang, CHI Shi-yun, ZHOU Lian-feng, XIONG Wen

(Key Laboratory of Ecological Impacts of Hydraulic-Projects and Restoration of Aquatic Ecosystem of Ministry of Water Resources, Institute of Hydroecology, Ministry of Water Resources and Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430079, P. R. China)

Abstract: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are a kind of persistent organic pollutant widely distributed on earth. According to reports, PAHs have been detected in the waters and fish of some rivers and lakes in China. Hanjiang is the largest tributary of the middle Yangtze River and industry along the lower Hanjiang River has developed rapidly and discharge of industrial waste threatens the water quality. In this study, 16 PAHs, identified as priority pollutants by the U. S. Environmental Protection Agency (USEPA), were measured in water and fish collected from the lower Hanjiang River. The distribution of PAHs in the water and fish were analyzed and a health risk assessment was carried out using the assessment model recommended by USEPA. In December of 2015, water samples were obtained at the intake of eight representative water works and samples of seven typical fish species were collected from the corresponding river sections: *Cyprinus auratus*, *Cyprinus carpio*, *Squaliobarbus curriculus*, *Siniperca chuatsi*, *Silurus asotus*, *Pelteobagrus fulvidraco* and *Culter ilishaeformis*. The PAHs were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and common abbreviations for the PAHs are used to save space. Six PAHs were detected at all eight sampling cross-sections: Nap, Ace, Phe, An, BaA and BkF. The detection rates of Fle, Acy, Flu, Pyr, Chr, BaP, DahA and BghiP were, respectively, 50%, 25%, 62.5%, 25%, 25%, 75%, 12.5% and 25% and BbF and InD were not detected. The total content of the 16 PAHs in the water of the lower Hanjiang River averaged 100.67 ng/L, with a minimum value of 65.8 ng/L and maximum value of 155.94 ng/L. The structural composition of PAHs was dominated by low molecular weight (LMW) PAHs (70.4%), followed by medium molecular weight (MMW) PAHs (22.2%) and high molecular weight (HMW) PAHs (7.4%). The content of the 16 PAHs in the seven fish species ranged from $(43.42 \pm 0.50 \text{ ng/g})$ to $(113.06 \pm 3.57 \text{ ng/g})$. LMW PAHs, MMW PAHs and HMW PAHs accounted, respectively, for 57.9%, 20.2% and 21.9% of the total PAH content. HMW PAHs in fish were significantly higher than in water, indicating a higher bioaccumulation in fish. The health risk assessment shows that the overall health risk of PAHs in drinking water is low, from $2.25 \times 10^{-8}/\text{a}$ to $5.32 \times 10^{-8}/\text{a}$. The health risk of PAHs in edible fish is acceptable, varying from $8.00 \times 10^{-7}/\text{a}$ to $2.08 \times 10^{-6}/\text{a}$, lower than the maximum acceptable risk level ($5.0 \times 10^{-5}/\text{a}$) recommended by International Commission on Radiological Protection. However, the health risk level of PAHs for several fish species was higher than the acceptable value ($1.0 \times 10^{-6}/\text{a}$) recommended by USEPA.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; PAH health risk; fish PAH; water PAH; lower Hanjiang River