

天津地区土壤中萘的生态风险分析

杨宇, 石璇, 徐福留, 陶澍*

(北京大学环境学院 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要:以天津地区表土 188 个样点的实测萘浓度以及萘对 10 种代表性土壤生物的半致死浓度为基础资料, 尝试用 3 种方式评价了该地区土壤中萘的生态风险, 并进行了方法学比较. 研究结果发现, 暴露浓度和毒性效应概率密度函数的重叠面积与联合概率曲线一致地反映出很低的生态风险, 准确计算的暴露浓度超过 LC_{50} 的概率仅为 1.67%. 结果说明该地区土壤萘的生态风险极低, 仅严重污染的局部地区可能发生最敏感生物种受害. 用于进行风险评价的 3 种方法各有利弊.

关键词:生态风险; 概率风险评价; 土壤; 萘

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)02-0115-04

Risk Analysis of Naphthalene Pollution in Soils of Tianjin

YANG Yu, SHI Xuan, XU Fu-liu, TAO Shu

(Laboratory for Earth Surface Processes, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871, China)

Abstract: Three approaches were applied and evaluated for probabilistic risk assessment of naphthalene in soils of Tianjin, China, based on the observed naphthalene concentration of 188 top soil samples from the area and LC_{50} of naphthalene to ten typical soil fauna species from the literature. It was found that the overlapping area of the two probability density functions of concentration and LC_{50} was 6.4%, the joint probability curve bend towards and very close to the bottom and left axis, and the calculated probability that exposure concentration exceeds LC_{50} of various species was as low as 1.67%, all indicating a very much acceptable risk of naphthalene to the soil fauna ecosystem and only some of very sensitive species or individual animals are threaten by localized extremely high concentration. The three approaches revealed similar results from different viewpoints.

Key words: ecological risk; probability; risk assessment; soil; naphthalene

萘是天津地区影响范围最大的持久性有机污染物之一. 近年监测结果发现该地区表土中萘含量高达 $(275 \pm 276) \mu\text{g}/\text{kg}^{[1]}$. 其主要来源包括化石燃料燃烧和污水灌溉^[2]. 萘对生态系统的影响早有定论, 对多种生物具有毒性^[3].

风险分析是研究有毒污染物生态危害的重要手段, 目前的方法既有简单的阈值比较^[4], 也有具有概率意义的风险分析^[5,6]. 前者使用方便, 但由于忽视了污染物在环境中浓度的变异以及不同生物种耐受能力的差别, 很难在生态系统水平对生态风险做出合理的判断, 被推荐在生态风险评价的筛选阶段使用^[7,8]. 概率风险分析的方法同时考虑生物耐受性和污染物浓度 2 方面的变异, 可以对污染的生态风险做出整体评价. 最常见的方法是将表征化合物暴露浓度和毒性参数的概率密度曲线置于同一坐标系下, 并计算其重叠部分面积来表述生物受不利影响的概率^[9,10]. 这样的做法暗含浓度分布中心趋势在数值上低于毒性参数分布的假设, 当事实上毒性参数分布中心低于浓度分布中心时, 浓度分布正移, 重叠面积反而减小, 简单根据重叠面积的判断已失去原有意义. 联合概率曲线则以毒性响应累积概率

(横标) 和暴露浓度超过相应影响边界浓度的概率 (纵标) 作图表征特定化合物生态风险^[11]. 虽然联合概率曲线比简单计算分布重叠面积要合理得多, 但仍然缺乏非常确切的概率意义^[8]. 更为合理的方法是通过蒙特卡罗模拟来精确计算风险系数的概率密度函数^[12]. 可以利用这一概念计算暴露浓度超过特定耐受水平的概率, 并据此进行评价^[12].

本研究旨在根据天津地区萘的土壤含量实测数据和文献中报道的萘对土壤生物的毒性资料, 分别用上述 3 种方法表征萘对该地区土壤生态系统的风险, 着重对 3 种方法进行方法学比较, 为更深入地研究本地区多环芳烃和其他持久性有机污染物毒性建立必要手段.

1 研究方法

土壤萘含量资料来自天津地区的 188 个表土样品的分析. 采样点大致均匀分布于天津地区, 平均采

收稿日期: 2003-04-28; 修订日期: 2003-07-07

基金项目: 北京大学君政基金资助项目; 国家自然科学基金资助项目 (40031010, 40024101)

作者简介: 杨宇 (1984 ~), 男, 汉族.

* 通讯联系人

样密度约为 $1/60\text{ km}^2$.所有样品均作平行测定 .样品中多环芳烃含量均用加速溶剂仪(DioneX ASE-300)提取 ,以 1:1 二氯甲烷-丙酮为提取液 .提取温度 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,压强 $1.03\times 10^7\text{ Pa}$,预热 5 min ,静态提取 5 min .提取液用硅胶层析柱净化 .样品多环芳烃(PAH₁₆)用 GC-MS(安捷伦 6890GC/5973 MSD) 以外标定量法测定 .详细分析方法及仪器条件设置参见相关文献^[13] .

从美国环保署毒性数据库中收集萘对土壤生物毒性资料 ,主要为土壤动物 7~8d 暴露的半致死浓度 .涉及生物、实验条件和 LC_{50} 值列于表 1 .尽管能收集到的毒性参数不可能包括全部土壤生物 ,而且采用生物并非来自研究地区 ,但这些资料涉及到多数代表性物种 ,且一般而言 ,不同区域同一物种的耐毒差异远低于不同物种间差异 ,这些资料可以用于本研究 .

表 1 土壤动物毒性参数
Table 1 Toxicity data of soil fauna

土壤生物 ^[14]	实验周期/d	$\text{LC}_{50}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
螨属亚纲(Acari)	8	16
节腹亚目(Arthropleona)	8	14
节足动物(Arthropoda)	8	11
弹尾目(Collembola)	8	15
爱胜蚓(Eisenia feida)	2	4670
跳虫(spider)	8	12
莴苣(lactuca)	7	100
中气门亚目(Mesostigmata)	8	13
甲螨亚目(Oribatida)	8	15
前气门亚目(Prostigmata)	8	17

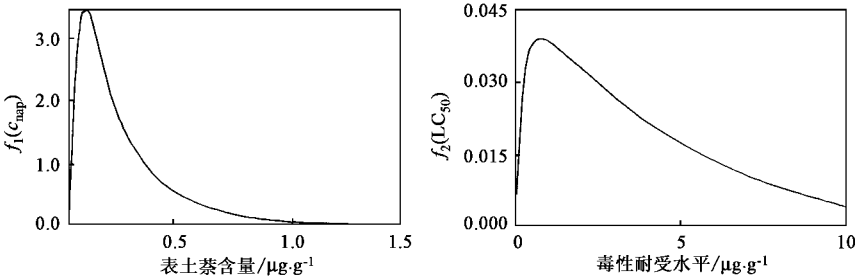


图 1 天津地区表土萘的含量分布(左)和土壤动物对萘毒性耐受水平(右)的分布特征
Fig.1 Distribution of concentration in top soil of Tianjin(left) and LC_{50} to soil fauna (right) of naphthalene

将浓度和毒性耐受水平 2 个概率密度函数放在同一坐标系中 ,并考察两者重叠程度 ,结果见图 2 .图 2 中阴影部分即为 2 函数重叠部分 .对天津土壤中萘而言 ,实际暴露浓度水平总体上大大低于导致 10 种代表性土壤生物对萘的耐受性水平 ,即在同一坐标上 ,前者分布显著较后者偏左 .因此可以根据两者重叠面积评价危害风险 .从图 2 可以看出 ,2 个概

根据上述资料分别求得区域暴露浓度和生物耐受水平的 2 个概率密度函数 ,用 Matlab 计算 2 函数曲线重叠部分的面积和暴露浓度超过生物耐受水平的概率 ,并得到联合概率曲线 .

2 结果与讨论

2.1 天津地区土壤萘含量及土壤动物对萘毒性耐受水平分布特征

图 1 分别为天津表层土壤中萘含量(左)和土壤动物对萘毒性耐受水平的统计分布(右) .两者分别表现了天津地区土壤中萘的含量和对土壤生物毒性的分布特征 .

天津地区表土中萘的平均含量为 $0.275\text{ }\mu\text{g/g}$,标准差为 $0.176\text{ }\mu\text{g/g}$.经分布检验(Kolmogorov-Smirnov)后 ,发现土壤萘含量服从典型的对数正态分布 .土壤生物对萘的耐受水平的数据量较小 ,即便作正态检验 ,结论的可靠性也不高 ,故直接作对数正态假定^[11] .根据实际观测结果得到的 2 个变量的概率密度函数为 :

$$f_1(c_{\text{nap}}) = \frac{1.011113}{c_{\text{nap}} \ln 0} e^{\frac{-(\lg c_{\text{nap}} + 0.71999)^2}{0.311352}}$$
$$f_2(\text{LC}_{50}) = \frac{0.489215}{\text{LC}_{50} \ln 0} e^{\frac{-(\lg \text{LC}_{50} - 1.483671)^2}{1.329996}}$$

式中 c_{nap} 为土壤萘浓度($\mu\text{g/g}$) , LC_{50} 则代表表述萘对土壤动物毒性的半致死浓度 .

2.2 概率密度函数重叠面积评价

率密度函数重叠部分极小 .计算概率仅为 6.4 %(图 2 中阴影部分) ,说明天津地区萘对土壤生物的危害极低 .

2.3 联合概率曲线评价

可以综合反映致毒效应的 LC_{50} 的累积函数和土壤萘暴露浓度的反累积函数(与累积函数和为 1)进一步计算图 3 所示联合概率曲线 ,借以表述土壤

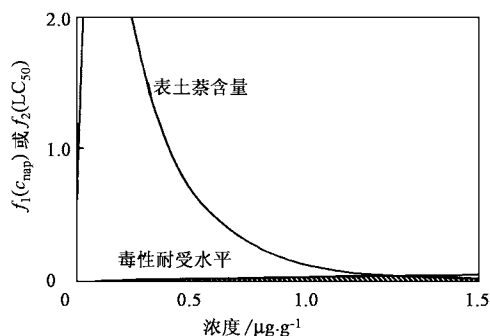


图2 暴露浓度与生物耐受水平的重叠
(重叠部分用阴影表示)

Fig. 2 Overlap (shadow) of probability density functions of exposure concentration and LC_{50}

萘对土壤生物毒性的全面关系.图3中横标为累积危害概率,纵标则代表暴露浓度高于影响边界浓度(相应的 LC_{50})的概率.

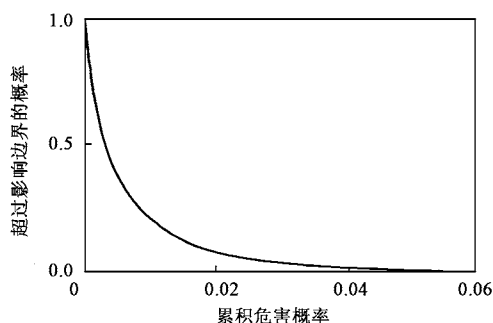


图3 天津地区土壤萘对生物毒性的联合概率曲线

Fig. 3 Joint probability curve of toxicity of naphthalene to soil fauna in Tianjin area

王喜龙等^[11]曾经用类似方式计算天津地区苯并芘、荧蒽和菲三者对水生生物的毒性,结果发现三者对天津地区水生生物的毒性远远高于本研究结果.3种PAHs浓度分布和毒性分布曲线重叠概率均在50%以上,分别达0.582、0.623和0.752.相应的联合概率曲线在位置上也接近斜率为-1的直线,反映出高得多的毒性风险.相比之下,天津地区土壤中萘对土壤生物的毒性相对低得多,概率密度函数重叠仅5%左右,联合概率曲线也非常贴近左、下两轴(横标累积毒性概率范围远远低于1.0).两者都反映了很低的暴露风险.

2.4 暴露浓度超过 LC_{50} 概率的直接计算

如果将土壤环境中萘的浓度和萘对不同土壤生物物种毒性的 LC_{50} 视为2个独立变量,据此可以得

到关于2个变量的二元概率密度函数.该函数服从二元对数正态分布.通过二重积分计算暴露浓度超过生物 LC_{50} 的概率 P 计算公式为:

$$P = \int_0^{\infty} \left| \int_0^{c_{nap}} f_1(c_{nap}) f_2(LC_{50}) d_{LC_{50}} \right| dc_{nap}$$

据此求得天津地区土壤中萘浓度超过土壤生物 LC_{50} 值得概率为1.67%.同样反映了相对较低的风险水平.

2.5 方法学比较与结果

尽管3种方法可以得出非常相似的风险分析结果,但三者既有内在联系也有差别.概率密度函数是累积函数的导数,反映了累积概率增加或反累积概率下降的速率.随浓度升高,生物耐受水平的累积概率增加,而暴露浓度的反累积概率则减小.图2所示重叠的概率密度函数交于一点,该点左侧暴露浓度概率密度较大,即暴露浓度反累积概率降低较快,生物耐受性水平累积概率增加慢,两者之和逐渐减小,交点右侧则相反.因此,交点处生物耐受性水平的累积概率与暴露浓度的反累积概率之和取极小值.交点处两者之和(即重叠面积 S)可用来定义与对应的联合概率曲线相切的方程: $X + Y = S$ (X 和 Y 分别为该曲线两轴的变量,即 LC_{50} 小于某个值的概率和暴露浓度超过这个值的概率).故图2中重叠部分的面积大致确定了联合概率曲线的走势.该面积越大,联合概率曲线离坐标轴越远,生态风险亦越大.本研究涉及的实例中,与联合概率曲线相切的直线大致为 $X + Y = 0.08$,截距与重叠部分面积(0.064)接近,一致反映了较小的生态风险.相比之下,王喜龙等^[11]关于苯并[a]芘对该地区水生生物的风险分析中,密度函数重叠面积为0.582,与联合曲线相切的直线大致为 $X + Y = 0.7$,一致反映了相当高的生态风险.

一般而言,重叠面积大小确定了联合概率曲线的某种几何特征.可见重叠面积计算适用于简单定量评价,可以直接反映不同污染风险的大小关系.联合概率曲线虽然不能给出简单的可比量,但是却反映了不同浓度区间不同耐受程度生物物种的响应关系(这样的关系通常不具有简单线性关系).联合概率曲线横坐标代表 LC_{50} 小于某值的概率,纵坐标为暴露浓度超过此值的概率,故横纵坐标的乘积代表了一种暴露浓度超过 LC_{50} 情况发生的概率.但是,用二重积分计算的暴露浓度超过 LC_{50} 的概率涵盖了所有情况.单纯考察联合概率曲线上点的纵坐标仅反映暴露浓度取值的情况, LC_{50} 的取值未予考虑,

其意义远弱于暴露浓度超过 LC_{50} 的概率。

综上所述,计算重叠面积最为简便,用一个取值表述总体风险,但概率意义不确切;联合概率曲线则非常直观,易于定性比较,而且能表述不同敏感程度物种的响应差异;而暴露浓度超过 LC_{50} 的概率数学意义明确,适于精确比较。

3 结论

用 3 种方法评价了天津地区土壤中萘对土壤动物生态风险得到的基本结果大同小异,即在该特定条件下萘的生态风险相当低。从方法学角度而言,三者既有内在联系,也表征了风险的不同侧面。其中直接计算浓度超过 LC_{50} 值的概率在直接表现生物受到危害的概率方面有其独到之处。

致谢:本研究中得到北京大学数学学院肖寒和谢和虎大力协助,一并表示感谢。

参考文献:

- [1] 郑一. 天津地区表层土壤多环芳烃含量及其空间特征的研究 [D]. 北京: 北京大学环境学院, 2002.
- [2] Harvey RG. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Chemistry and carcinogenicity[M]. New York : Cambridge University Press, 1991.
- [3] 赵云英, 马永安. 天然环境中多环芳烃的迁移转化及其对生态环境的影响[J]. 海洋环境科学, 1998, 17(2) : 68 ~ 72.
- [4] Staples CA, Davis JW. An examination of the physical properties, fate, ecotoxicity and potential environmental risks for a series of propylene glycol ethers[J]. Chemosphere, 2002, 49 : 61

~ 73.

- [5] Duvall SE, Barron MG. A screening level probabilistic risk assessment of mercury in Florida Everglades food webs[J]. Ecotoxicol. Environ. Safe., 2000, 47 : 298 ~ 305.
- [6] Sánchez-Bayo F, Baskaran S, Kennedy IK. Ecological relative risk (EcoRR) : another approach for risk assessment of pesticides in agriculture[J]. Agri. Ecosyst. Environ., 2002, 91 : 37 ~ 57.
- [7] Solomon KR, Giesy J, Jones P. Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment[J]. Crop Protection, 2000, 19 : 649 ~ 655.
- [8] Solomon KR, Sibley P. New concepts in ecological risk assessment: where do we go from here[J]? Mar. Pollut. Bull., 2002, 44 : 279 ~ 285.
- [9] Ma BY, Zhang XL. Regional ecological risk assessment of selenium in Jilin Province China[J]. Sci. Total Environ., 2000, 262 : 103 ~ 110.
- [10] Wang XL, Tao S, Dawson RW, Xu FL. Characterizing and comparing risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Tianjin waste water irrigated area[J]. Environ. Res., 2002, 90 : 201 ~ 206.
- [11] 王喜龙, 徐福留, 李本纲, 等. 天津污灌区苯并(a)芘、荧蒹和非生态毒性的风险表征[J]. 城市环境与城市生态, 2002, 15 : 10 ~ 12.
- [12] Environmental implementation plan for probabilistic ecological assessments - terrestrial systems[EB]. www.epa.gov/scipoly/sap/, accessed April 5, 2000.
- [13] 崔艳红, 朱雪梅, 郭丽青, 等. 天津污灌区土壤中多环芳烃的提取、净化和测定[J]. 环境化学, 2002, 21(4) : 392 ~ 396.
- [14] 尹文英. 中国土壤动物检索图鉴[M]. 北京: 科学出版社, 1998.