

流溪河水库局域水体环境影响度评价及有机污染物毒性效应

刘 凤, 刘 立, 张荣飞, 钱 新, 李 梅*

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210023)

摘 要:多介质环境目标值(MEG)是美国环保局推算出的化学物质在环境介质(空气、水或土壤)中的含量及排放量的限定值, 某化合物的实测浓度与该化合物的 MEG 值之比即环境影响度(AS), AS 又分为健康影响度(ASI)和生态影响度(ASII), AS 值越高, 表明水体受污染物的影响就越大。采用 GC-MS 分析了流溪河水库水体主要半挥发性有机污染物(SVOCs)的种类与含量, 以 MEG 分别就人体健康影响度和生态环境影响度对其水质进行了评价, 并测试了水体中有机物对斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)的生态毒性效应。结果显示:流溪河水库局域水体 23 种 EPA 优先控制 SVOCs 总浓度分别为 $6.078 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $24.952 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中主要为苯并(a)蒽、邻苯二甲酸二丁酯以及 2,4-二硝基甲苯;其健康和生态影响度均小于 1, 提示对健康和生态尚属安全;在流溪河水库浓缩水样的处理下,斜生栅藻生长受到轻微促进;光合色素含量和蛋白质含量均升高,其中叶绿素 a 涨幅最大;超氧化物歧化酶(SOD)和过氧化物酶(POD)活性总体变化趋势相同,与空白对照组相比差异显著,表明斜生栅藻抗氧化酶活性对浓缩水样的胁迫比较敏感。

关键词:流溪河;有机污染物;影响度评价;毒性效应

中图分类号:X820.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)04-0756-08 doi:10.11654/jaes.2013.04.015

Ambient Severity Evaluation and Toxicity Effect of Organic Pollutants in Liuxihe Reservoir, China

LIU Feng, LIU Li, ZHANG Rong-fei, QIAN Xin, LI Mei*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The risk of water resources being contaminated by organic pollutants is of major concern. The Liuxihe reservoir is one of the most important fresh water resources for Guangzhou City, supplying nearly 60% of the city's fresh water demands. Identification and monitoring of these pollutants in the Liuxihe reservoir is of critical importance in an attempt to protect ecological and human health. In this study, semi-volatile organic compounds(SVOCs) in Liuxihe reservoir were determined by a gas chromatography method with mass spectrometric(GC-MS) detection. Ambient severity due to exposure to these organic pollutants was evaluated with multimedia environmental goals(MEG). MEG is the environmental capacity of chemicals and limit values of emission which was calculated by environmental industry laboratory of United States Environmental Protection Agency(EPA). The environmental goals in the MEG, include air, water and soil, and each one is divided into health goals and ecological objectives. Ambient severity(AS) is the ratio of the measured concentration of a compound with the corresponding value of MEG, which is divided into health severity(ASI) and ecology severity(ASII). Higher values of AS mean pollutants cause more influence on water. The results indicated that total contents of 23 different SVOCs from water samples were $6.078 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $24.952 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, and benzo(a) anthracene, dibutyl phthalate and 2, 4-nitrotoluene were the main SVOCs. The total ambient severity of both health and ecology was less than 1, which indicated that water in Liuxihe reservoir was still safe to health and ecology. Routine physical and chemical analysis was not sufficient to make comprehensive evaluation of water quality, so the establishment of an effective test method to evaluate the ecotoxicity of organic compounds in water was of importance to environmental monitoring. The potential toxicity of water samples on the microalgae *Scenedesmus obliquus* was measured. Organic extracts from the samples were found to promote the growth of *S. obliquus*, which

收稿日期:2012-09-29

基金项目:国家自然科学基金委-广东联合基金重点项目(U0733007);国家自然科学基金(21077052)

作者简介:刘 凤(1987—),女,河北保定人,硕士研究生,主要从事环境毒理学研究。E-mail:liufengkelyina@163.com

*通信作者:李 梅 E-mail:meili@nju.edu.cn

could increase the content of photosynthetic pigments, especially the content of the chlorophyll a and protein. Activities of superoxide dismutase(SOD) and peroxidase(POD) increased significantly with the content of organic pollutants, when compared with the control, which indicated that POD and SOD activities in *S. obliquus* was sensitive to organic extracts from the water samples. This study contributes to research on the toxicological effects of these pollutants in water and can provide references for the risk assessments on issues concerning SVOCs research.

Keywords: Liuxihe reservoir; organic pollutants; ambient severity evaluation; toxicological effect

流溪河水库位于广东省从化市东北部,是广州市“母亲河”流溪河的源头,供应广州市民 60% 的饮用水,是广州市生态建设和污染防治的重点区域。流溪河水质直接关系到广州人民的切身利益,上游水质好坏又是确保下游水质安全的重要前提^[1]。由于水环境污染的加剧,饮用水源容易受到各类污染源影响,其中有机污染物[如苯并(a)芘等]可造成人体慢性中毒及潜在的长期危害(致癌、致畸、致突变作用),因此对饮用水有机物的毒性进行系统评价非常必要。由于受到水质标准的限制,我国许多学者应用多介质环境目标值(MEG)评价系统对水体中的有机物污染进行评价^[2-5]。MEG 是美国环保局(EPA)工业环境实验室推算出的化学物质在环境介质中的含量及排放量的限定值,其中的环境介质包括空气、水和土壤,每种介质又分为健康目标和生态目标。某化合物的实测浓度与该化合物的 MEG 值之比即环境影响度(AS),AS 相应地分为健康影响度(ASI)和生态影响度(ASII),AS 值越高,则水体受污染物的影响就越大。MEG 评价系统依据大量文献和毒理试验数据,归纳推导出计算标准值的方程式,分别制订了近千种化合物的环境标准值,从而为评价各种污染物的综合影响提供了统一基准^[2-5]。

藻类作为水生生态系统的初级生产者,其种类的多样性和初级生产量直接影响该系统的结构功能,其生长和繁殖对水生生态系统的平衡和稳定具有重要意义,因而成为监测评价水环境质量的重要指示生物。斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)个体小、繁殖快,对毒物反应敏感,培养方便,在较短时间内可得到化学物质对其许多世代及种群水平的影响评价,是一种常用的毒理学测试生物^[6]。

水体有机污染物常用的生物监测指标有光合色素及各种分子生态毒理学指标等。对于浮游植物而言,蛋白质和光合色素含量的高低,表明浮游植物的存活情况和生物量的大小,是反映环境胁迫的重要依据^[7-9]。特定的酶反应(如抗氧化酶系、乙酰胆碱脂酶、谷胱甘肽转移酶等)可以指示外源化合物的毒性并为

揭示其作用机制提供依据,这也是低剂量化学品生态毒理研究的有效手段之一。有机污染物对藻类的毒性效应已有较多报道,这些物质包括氯氰菊酯、家用洗涤剂、1,2,4-三氯苯、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、有机锡等,测试内容涉及到斜生栅藻的生长、光合色素及酶活性变化等^[7-11]。但因基于藻类的水体中整体有机物污染监测研究报道较少^[12],本研究通过 MEG 评价系统,引入“环境影响度”概念,对流溪河水库局域水体环境质量与健康 and 生态影响度进行评价,并以斜生栅藻作为受试生物,选择可溶性蛋白、光合色素、超氧化物歧化酶(SOD)和过氧化物酶(POD)为评价指标,研究流溪河水库水体有机污染物对藻类的毒性效应,以期为进一步评价流溪河水体对水生生物的毒性效应及其环境风险评价提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 有机物的定量分析和危险度评价

1.1.1 水样的前处理及有机物定量分析

流溪河水库入库水流主要来自吕田河和玉溪河,水库的出流主要为大坝的发电出流(即发电厂的进水口),进水口位于大坝右侧上游约 300 m 处^[13]。根据流溪河水库水流特征,2009 年 9 月于流溪河水库入湖河流的交汇 P1 点(23°46′59.6″N,113°49′29.4″E)及水库出水 P2 点(23°45′14.3″N,113°46′23.6″E)分别采集 3 个平行水样,每个水样采集 21 L,其中 1 L 用于有机成分的分析,20 L 提取有机物后用于毒性试验。水样前处理参照国家水利部规范方法(SL 392—2007)。23 种主要半挥发性有机污染物(SVOCs)可分成 4 类,即多环芳烃(PAHs)、邻苯二甲酸酯类(PAEs)、苯系物(BTEXs)和其他,4 类化合物前处理方法一致,具体步骤为:1 L 水样静置 24 h 后,用 0.45 μm 混纤滤膜过滤去除悬浮颗粒,再通过预先经过清洗(清洗溶剂为乙酸乙酯和二氯甲烷)和活化(活化溶剂为 10 mL 甲醇和 10 mL 高纯水)处理的 C18 固相萃取柱,最后依次加入乙酸乙酯和二氯甲烷洗脱,水样的流出速度控制约为 10 mL·min⁻¹;收集洗脱液并用无水硫酸钠干

燥,于水浴中旋转蒸发浓缩至体积为 2~3 mL,然后转移至氮吹浓缩管,用色谱纯乙酸乙酯进行溶剂置换,高纯氮吹样品并最终定容至 1 mL,于 4 °C 冰箱保存备用。水样中 SVOCs 含量采用气质联用(GC-MS)法检测^[14-15],其中气相色谱条件为:Aglient 7890-5975C 气质联用仪;DB-5MS 色谱柱(325 °C,30 m×250 μm×0.25 μm)。自动进样器进样,进样量 1 μL。升温程序为初始温度 60 °C,以 6 °C·min⁻¹ 升温到 310 °C,保持 5 min,不分流。源温度 280 °C,传输线温度 280 °C,流速 1 mL·min⁻¹。全扫描和选择离子模式同时采集,全扫描质量范围为 45.0~550.0,实验回收率为 65%~120%,检测限为 0.01~0.05 μg·L⁻¹。

本文参考高香玉等的研究成果^[12],设置两个采样点位,每个点位设 4 个浓度处理组,分别相当于原水样浓度的 1(即为实际未浓缩的水样)、5、10、20 倍,以期有效地测试和评价流溪河水库局域水体有机物的生态毒性。具体试验方法为:20 L 水样静置 24 h 后,过滤去除悬浮颗粒,将经过纯化处理的 XAD-2 树脂(Sigma)湿法装于 2.0 cm×30 cm 玻璃管柱内,装柱高度 25 cm,反冲法除去柱中的气泡。水样通过 XAD-2 树脂吸附柱富集,流速为 30~40 mL·min⁻¹,氮气排除水分后,依次用甲醇、丙酮和二氯甲烷洗脱,洗脱液 50 °C 下浓缩、吹干,最后用二甲基亚砜(DMSO)定容至 2.0 mL,-18 °C 避光保存备用。

1.1.2 环境影响度

本文采用人体健康影响度(ASI)和生态环境影响度(ASII)两项指标对流溪河水库水质进行评价,具体评价方法详见参考文献[2]。

1.2 水样浓缩有机物的毒性试验

1.2.1 微藻培养

斜生栅藻(*S. obliquus*)由中国科学院水生生物研究所淡水藻类藻种库(FACHB)提供,SE 培养基实验室扩大培养^[16]。试验设 4 个浓度处理组,分别相当于原水样浓度的 1、5、10、20 倍,每个浓度 3 个平行,并设空白对照组。接种 OD 值为 0.1 左右,培养温度为 (25±1)°C、光强为 80~90 μmol·m⁻²·s⁻¹,光/暗周期为 12 h/12 h,连续培养 6 d。每日定时摇动并随机更换位置,以减少实验误差。

1.2.2 微藻生长和光合色素含量测定

通过血球计数板计数及斜生栅藻细胞液 OD₆₈₀ 值确定细胞数与吸光值之间的关系:

$$y = (191.92x - 0.9545) \times 10^5$$

式中:y 为细胞数,个·mL⁻¹,相关系数 R²=0.999。

微藻培养 6 d 后取适量藻液 3000 r·min⁻¹ 离心 15 min,弃上清,避光条件下加入 80% 丙酮重新悬浮,黑暗处放置 24 h 后离心,分光光度法测定叶绿素 a(Chla)、叶绿素 b(Chlb) 和类胡萝卜素(Car)含量^[17-18]。

1.2.3 酶液制备及酶活性测定

取藻液 120 mL 于 3500 r·min⁻¹ 离心 15 min,弃上清,沉淀藻泥置于液氮中快速研磨,0.5 mL 磷酸缓冲液(PBS)(pH7.0)收集破碎藻液,重复 4 次,合并定容至 2 mL,于 12 000 r·min⁻¹、4 °C 离心 20 min。取上清进行酶活分析,SOD 活性测定采用黄嘌呤氧化酶法^[19],POD 活性参照愈创木酚法^[20]。

1.3 数据分析

所有数据用 Excel 建库,经 SPSS17.0 统计软件对各项结果进行均值计算,实验结果用 MEANs±S.D 表示,统计方法为 One-Way ANOVA 检验,P<0.05 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 SVOCs 检测结果

由表 1 可见,流溪河水库汇水处(P1)及大坝处(P2)水体中 23 种 SVOCs 总浓度分别为 6.078 μg·L⁻¹ 和 24.952 μg·L⁻¹,其中检出率最高为 PAEs,与高香玉等所得结果一致^[2],检出率较高是 PAHs 和 BETXs。国内外已有诸多关于河流中 PAHs 的报道,流溪河水库水体中 PAHs 含量高于西江^[21]和密西西比河^[22],但低于闽江^[23]、九龙江^[24]、天津河流^[25]和通惠河^[26]水体中含量。根据地表水环境质量标准(GB 3838—2002),2,4-二硝基甲苯和邻苯二甲酸二丁酯均已超标,其中,大坝处的邻苯二甲酸酯是标准限值的近 8 倍。除此之外,蒎、苯并(a)蒎和苯并(b)蒎也超过了有毒物质数据库(HSDB,Hazardous Substances Data Bank)中美国 EPA 或各州制定的饮用水水质标准。结果表明流溪河水库局部水体已经受到 SVOCs 的污染,应引起重视。但具体污染程度需进行多点位采样及精确定量分析,以便深入评价流溪河水库水源地水体水质情况。

经 MEG 模型计算后得出,流溪河水库中汇水处水体和大坝处水体中 SVOCs 的健康影响度和生态影响度均小于 1(表 1),表明其对健康和生态尚属安全。其中 PAHs 的总 AS 均在 10⁻¹ 数量级,苯并(a)蒎的影响度占 PAHs 总 AS 的 90% 以上,远高于其他 PAHs;苯系物中 2,4-二硝基甲苯健康影响度在 10⁻² 数量级,为苯系物中最主要的影响物;PAEs 对生态影响度的影响最大,其中浓度最高的是邻苯二甲酸二丁酯,

此有机物在 P1 和 P2 水体中的健康影响度占总健康影响度的百分数分别为 47.82% 和 85.53%,生态影响度对总生态影响度的贡献率分别为 87.57% 和 97.60%,是环境影响度最大的物质,应引起重视。

2.2 对斜生栅藻生长的影响

接种后每日定时测定微藻生长量,其生长曲线如图 1 所示。结果显示各处理组细胞密度均略高于对照,表明微藻的生长情况受到不同程度的促进。至第 6 d 时,P2 点 5 倍组藻细胞密度达到最大值,相比对照增加了 8.91%。随着培养时间的延长,各实验组未出现生长抑制现象,细胞密度的增长比较稳定,这可能是由于浓缩水样中的有机类物质对藻类产生了轻微的“毒物兴奋效应”所致^[27-28]。

2.3 对光合色素含量的影响

图 2 显示不同浓度水样处理下微藻光合色素含量变化。不同浓度水样处理下 P1 点 Chla、Chlb 和

Car 含量与空白对照相比均无显著差异 ($P>0.05$),P2 点则 3 种光合色素含量均显著升高,其中 Chla 增幅最大,其 20 倍水样处理组比空白对照增加了 34.64% ($P<0.001$),且 Chla/Chlb 的比值也相应升高;同时 P2 点 5、10、20 倍浓度组的色素含量均显著高于 P1 组,Chla 含量分别比 P1 点相应浓度组增加了 26.75%、26.53% 和 36.88%。结果提示,P1 点不同浓度处理水样对微藻细胞光合色素合成无明显影响,P2 点浓缩水样明显促进藻光合色素的合成 ($P<0.05$),其中各种光合色素中受到影响最大的为 Chla,3 种光合色素的变化趋势基本一致。

2.4 对可溶性蛋白含量的影响

不同水样处理后斜生栅藻可溶性蛋白含量见图 3。与空白对照相比,不同浓度水样处理组蛋白含量均明显升高,且差异显著,两处理组各浓度梯度之间也呈现显著差异。与色素含量变化(P2 组>P1 组)不同

表 1 流溪水库半挥发性有机污染物浓度及环境影响度

Table 1 Concentrations and ambient severity of semi-volatile organic compounds in Liuxihe reservoir

分类	化合物名称	Abbr.	环境目标值		实测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	P1		实测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	P2	
			健康/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	生态/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		健康影响度	生态影响度		健康影响度	生态影响度
PAHs	苊烯	ACE	2.00E+03	5.00E+01	1.60E-02	8.00E-06	3.20E-04	1.50E-02	7.50E-06	3.00E-04
	苊	FLU	6.20E+02	8.30E+03	N.D.	—	—	N.D.	—	—
	蒽	ANT	2.00E+03	5.00E+01	1.90E-02	9.50E-06	3.80E-04	4.70E-02	2.35E-05	9.40E-04
	菲	PHE	5.70E+01	5.00E+01	2.00E-03	3.51E-05	4.00E-05	4.00E-03	7.02E-05	8.00E-05
	芘	PYR	8.30E+03	5.00E+01	6.00E-03	7.23E-07	1.20E-04	1.40E-02	1.69E-06	2.80E-04
	蒾	CHR	7.90E+01	5.00E+01	2.56E-01	3.24E-03	5.12E-03	2.57E-01	3.25E-03	5.14E-03
	苯并(a)蒽	BaA	1.70E+01	5.00E+01	2.76E-01	1.62E-02	5.52E-03	2.77E-01	1.63E-02	5.54E-03
	苯并(b)荧蒽	BbF	3.20E+01	8.30E+03	2.47E-01	7.72E-03	2.98E-05	2.43E-01	7.59E-03	2.93E-05
	苯并(k)荧蒽	BkF	5.80E+01	8.30E+03	N.D.	—	—	N.D.	—	—
	苯并(a)芘	BaP	7.50E+04	8.30E+03	N.D.	—	—	N.D.	—	—
	茚并(1,2,3-cd)芘	I123	5.90E+01	8.30E+03	N.D.	—	—	N.D.	—	—
	苯并(g,h,i)芘	BghiP	3.90E+01	8.30E+03	N.D.	—	—	N.D.	—	—
	二苯并(a,h)蒽	DBA	3.00E+03	8.30E+03	N.D.	—	—	N.D.	—	—
PAEs	六氯环戊二烯	HCCP	1.50E+00	5.00E+02	N.D.	—	—	N.D.	—	—
	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	7.00E+01	3.00E+01	5.10E-02	7.29E-04	1.70E-03	8.00E-02	1.14E-03	2.67E-03
	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	7.00E+01	3.00E+01	4.70E-02	6.71E-04	1.57E-03	9.70E-02	1.39E-03	3.23E-03
	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	7.00E+01	3.00E+01	4.45E+00	6.36E-02	1.48E-01	2.31E+01	3.31E-01	7.72E-01
	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	1.30E+03	5.00E+04	N.D.	—	—	1.64E-01	1.26E-04	3.28E-06
	邻苯二甲酸二辛酯	DOP	7.00E+01	3.00E+01	1.44E-01	2.06E-03	4.80E-03	N.D.	—	—
	己二酸二辛酯	DOA	3.60E+03	5.00E+02	N.D.	—	—	N.D.	—	—
BTEXs	六氯苯	HCb	4.20E+02	5.00E+01	N.D.	—	—	N.D.	—	—
	2,4-二硝基甲苯	2,4-DNT	2.10E+01	5.00E+02	5.14E-01	2.45E-02	1.03E-03	5.35E-01	2.55E-02	1.07E-03
其他	异佛尔酮	ISO	3.50E+02	5.00E+04	4.90E-02	1.40E-02	9.80E-07	7.20E-02	2.06E-04	1.44E-06
总计					6.08E+00	1.33E-01	1.69E-01	2.49E+01	3.87E-01	7.91E-01

注:N.D.未检出;—无数据。

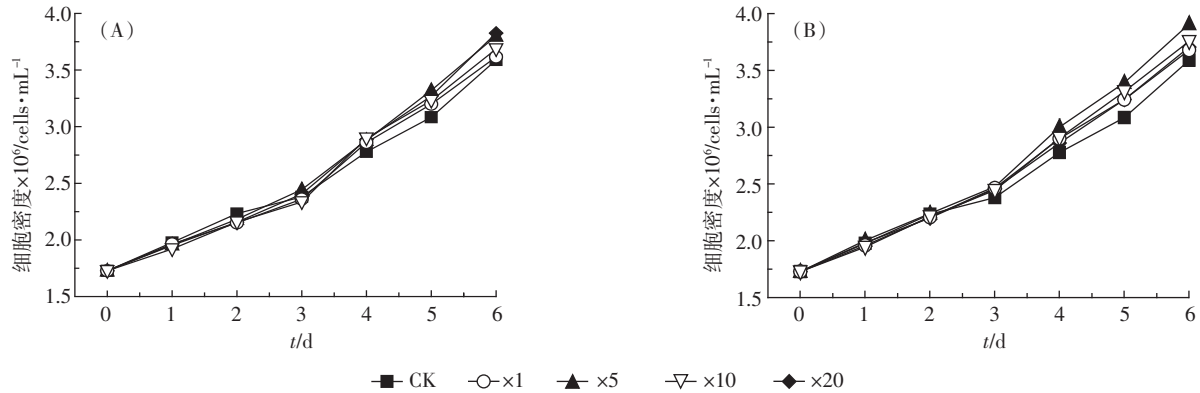
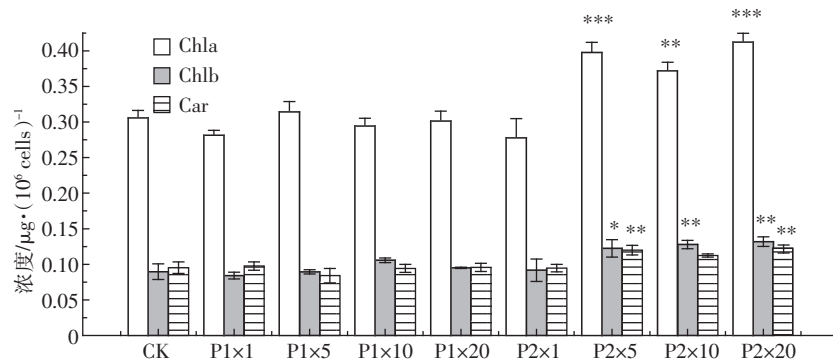


图1 流溪水库不同浓度浓缩水样对斜生栅藻生长的影响(A:P1点;B:P2点)

Figure 1 Growth curves of *S. obliquus* treated with different concentrations of Liuxihe reservoir water samples(A: site P1; B: site P2)



数据为3个平行的平均值±标准差,*代表 $P<0.05$,**代表 $P<0.01$,***代表 $P<0.001$ 。下同

图2 流溪水库 P1、P2 点不同浓度浓缩水样对斜生栅藻光合色素含量的影响

Figure 2 Effects of Liuxihe reservoir samples on photosynthetic pigment content of *S. obliquus*

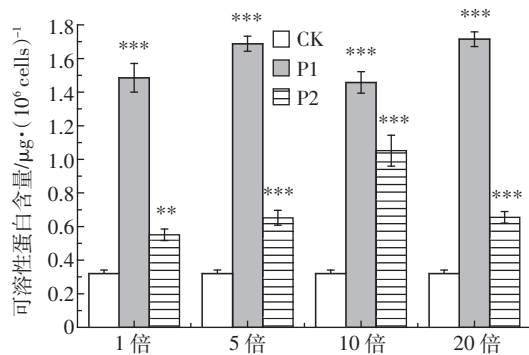


图3 流溪水库 P1、P2 点不同浓度浓缩水样对斜生栅藻总可溶性蛋白含量的影响

Figure 3 Effects of Liuxihe reservoir samples on protein content of *S. obliquus*

的是,P1点1、5、10、20倍组总可溶性蛋白含量均显著高于P2对应组(分别升高169.69%、158.89%、38.50%、162.23%),且P2组出现明显的先升后降的趋势,其中用1、5、10倍水样处理后,藻细胞中蛋白

质含量比对照组分别增加了72.07%、103.67%、228.42%,呈现明显剂量-效应关系。

2.5 对抗氧化酶系统的影响

不同浓度组的抗氧化酶(POD和SOD)活性变化见图4和图5。统计分析显示不同浓度水样处理对两种抗氧化酶活性均有明显促进作用,与对照组相比差异显著,且POD活性升高幅度大于T-SOD活性。所有处理组POD含量均明显上升,其中P1处理组的POD活性显著高于P2组($P<0.001$)。T-SOD总体变化趋势与POD相同,P1点不同浓度水样处理后,斜生栅藻SOD活性明显升高,呈现出明显的剂量-效应关系,而P2点不同浓度水样处理下,SOD的变化呈单峰曲线,表明SOD只在一定的限度内起作用。1、5、10倍组藻细胞T-SOD活性被最大程度促进($P<0.01$),呈现一定的剂量-效应关系,其中10倍组达到最大值,分别为 $0.13 \text{ U} \cdot (10^6 \text{ cells})^{-1}$,是对照组的2.24倍,而20倍组开始下降。结果显示经不同浓度水样处理

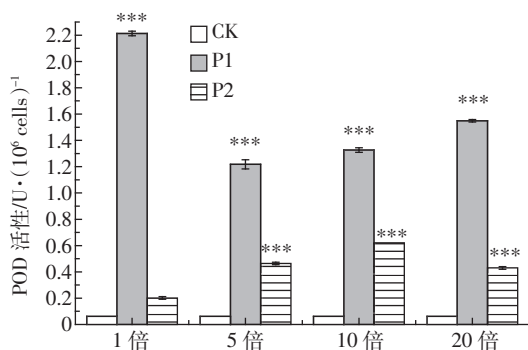


图 4 流溪水库 P1、P2 点不同浓度浓缩水样对斜生栅藻 POD 活性的影响

Figure 4 Total POD of *S. obliquus* treated with different concentrations of Liuxihe reservoir samples

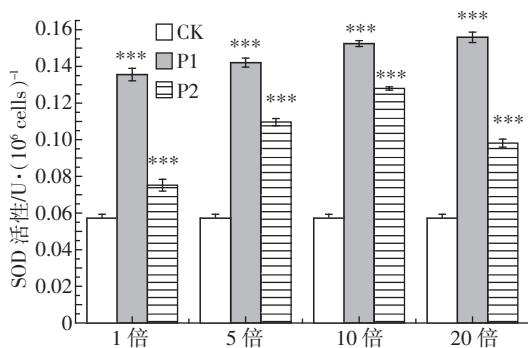


图 5 流溪水库 P1、P2 点不同浓度浓缩水样对斜生栅藻 SOD 活性的影响

Figure 5 Total SOD of *S. obliquus* treated with different concentrations of Liuxihe reservoir samples

后,藻细胞的 POD 酶活力的改变比 SOD 酶活力更为敏感。

3 讨论

研究表明,进入水体中种类繁多的有机物绝大部分对人体有急性或慢性、直接或间接的致毒作用,这些有机物能积累在组织内部、改变细胞的 DNA 结构,对人体组织产生致癌变、致畸变和突变作用。因此对饮用水有机物的毒性进行系统评价非常必要^[29]。由于受到水质标准的限制,常规的水体评价方法并不适用于水体多有机污染物评价,EPA 开发的 MEG 环境评价系统提供了多污染物综合影响评价方法。已有研究表明 MEG 已在我国太湖梅梁湾^[2]、太原地下水监测井点^[3]和石家庄地表水^[4]监测中得到应用,本研究对流溪水库水体总健康影响度评价 TAS 值在 0.133~0.791 之间,略高于濮阳市李子园水源地有机物的环境影响度^[5],但低于上述水源水的评价最高值,表明流溪河水

库水体有机物污染程度相对较轻,对人体的潜在危害性较小。

鉴于水体中有机污染物大都呈现低剂量长期暴露的特点,常规的理化分析不足以对水质状况做出全面的评价,所以建立一种有效的测试方法评价水中有机物的生态毒性是环境监测的一项重要工作。我国许多学者应用 XAD-2 树脂富集水体中有机物,并对水样浓缩物的毒性进行检测,建立了研究水样有机浓缩物毒性的实验方法^[12,30-33]。这些有机有害物质的毒理学效应大部分为慢性作用,对人体的毒害多具有复合性,因此生物综合毒性检测法是一种有效的饮用水安全评价手段。

叶绿素是植物进行光合作用的色素,已有的研究表明,藻类在遭受环境胁迫时,反映其光合强度的叶绿素、胡萝卜素等色素会发生变化^[7-11]。本文结果表明几种光合色素中,对有机物最敏感的是叶绿素 a,与刘涛等、杜青平等的研究结果基本一致^[8-9],他们认为在有机物刺激的条件下光合色素中受到影响最大的是 Chla。虽然两组不同浓度水样处理下微藻细胞密度没有显著性差异,但是 P2 点位的 5、10、20 倍浓度组的色素含量均显著高于 P1 组,原因可能是 P2 实验组不同浓度水样处理下的有机物含量不同,在此浓度范围内有机物质胁迫促进了微藻的代谢,激活了藻类色素合成的相关酶类,色素合成增多,含量上升^[11]。

在藻类细胞正常代谢过程中可产生各种活性氧代谢产物,如超氧阴离子(O_2^-)、单线态氧(1O_2)、过氧化氢(H_2O_2)和羟自由基($OH^\cdot$)等^[11]。当细胞暴露在胁迫的条件下,抗氧化酶中的一种或几种会出现活性增强的现象^[34-35]。熊丽等^[36]在氯氰菊酯对斜生栅藻的毒性效应研究中发现,随着氯氰菊酯浓度的升高,不论何种处理,SOD 活性均迅速上升说明了环境中污染物含量有所增加,此时细胞内解毒酶系统被诱导。秦洪伟等也发现当浓度高于 $112 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,由于 O_2^- 的产生速率进一步加快,对藻体产生胁迫的程度加大,SOD 活性增强,同时也激发藻体合成更多的 SOD 来清除过剩的 O_2^- ,SOD 活性急剧上升^[37],与本实验结果类似。结果显示可溶性蛋白含量以及抗氧化酶(SOD 和 POD)活性相比空白对照组均有显著性升高,提示浓缩水样中的有机污染物作为外源胁迫,导致细胞内抗氧化酶系统被诱导,这与高香玉等所得结果一致^[12]。这种反应是发生在细胞内分子水平上,其变化要比生物的生长或繁殖对环境的变化更灵敏。抗氧化酶活性变化结果提示斜生栅藻体内的 SOD 和

POD 对浓缩水样的胁迫比较敏感。

4 结论

(1)结合 GC-MS 定性定量分析,确定了流溪河水库局域水体中主要 SVOCs 为苯并(a)蒽、邻苯二甲酸二丁酯及 2,4-二硝基甲苯。

(2)通过多介质环境目标值评价显示,流溪河水库中汇水处和大坝处水体 SVOCs 的健康影响度和生态影响度均小于 1,表明流溪河监测部分水体对健康和生态尚属安全。

(3)斜生栅藻抗氧化酶系统中 POD 和 SOD 活性对浓缩水样胁迫比较敏感。

参考文献:

- [1] 温海广,周劲风,李明,等.流溪河水库流域非点源溶解态氮磷污染负荷估算[J].环境科学研究,2011,24(4):387-394.
WEN Hai-guang, ZHOU Jin-feng, LI Ming, et al. Estimation of non-point soluble nitrogen and phosphorus pollutant loads in the drainage area of Liuxi River reservoir[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(4):387-394.
- [2] 高香玉,崔益斌,胡长伟,等.太湖梅梁湾 2008 年有机污染物检测及环境影响度[J].中国环境科学,2009,29(12):1296-1300.
GAO Xiang-yu, CUI Yi-bin, HU Chang-wei, et al. Detection and ambient severity evaluation of organic compounds in Meiliang Bay of Taihu Lake in 2008[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(12):1296-1300.
- [3] 潘绍先,解静芳.用健康总环境影响度评价地下水有机物污染[J].中国环境监测,1994,10(6):35-37.
PAN Shao-xian, XIE Jing-fang. Ambient severity evaluation of organic compounds in underground water[J]. *Environmental Monitoring in China*, 1994, 10(6):35-37.
- [4] 裴青,苏国纪.石家庄市地表水源健康影响度评价[J].地理学与国土研究,2000,16(1):67-70.
PEI Qing, SU Guo-ji. An assessment of healthy severity of surface water source in Shijiazhuang City[J]. *Geography and Territorial Research*, 2000, 16(1):67-70.
- [5] 谢俊卿.濮阳市李子园水源地有机污染及其风险评估[J].人民黄河,2008,30(9):48-49.
XIE Jun-qing. Environmental risk assessment of organic pollution in drinking water sources of Liziyuan Region of Puyang[J]. *Yellow River*, 2008, 30(9):48-49.
- [6] 生秀梅,熊丽,李小明,等.两种新型农药对斜生栅藻的毒性研究[J].武汉植物学研究,2004,22(2):153-157.
SHENG Xiu-mei, XIONG Li, LI Xiao-ming, et al. Studies on the toxicity of two new types of pesticides on *Scenedesmus obliquus* Kütz[J]. *Journal of Wuhan Botanical Research*, 2004, 22(2):153-157.
- [7] 杨扬,韩静磊,吴振斌,等.家用洗涤剂磷对斜生栅藻生长的影响[J].水生生物学报,2003,27(4):339-344.
YANG Yang, HAN Jing-lei, WU Zhen-bin, et al. Effect of phosphorus in domestic detergent on the *Scenedesmus obliquus*[J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2003, 27(4):339-344.
- [8] 刘涛,熊丽,生秀梅,等.高效氯氰菊酯对斜生栅藻的毒性研究[J].华中师范大学研究生学报,2006,13(2):149-153.
LIU Tao, XIONG Li, SHENG Xiu-mei, et al. Study on the toxicity of Beta-Cypermethrin to *Scenedesmus obliquus*[J]. *Huazhong Normal University Journal of Postgraduates*, 2006, 13(2):149-153.
- [9] 杜青平,黄彩娜,贾晓珊.1,2,4-三氯苯对斜生栅藻的毒性效应及其机制研究[J].农业环境科学学报,2007,26(4):1375-1379.
DU Qing-ping, HUANG Cai-na, JIA Xiao-shan. Toxic effects and mechanisms of 1, 2, 4-Trichlorobenzene on *Scenedesmus obliquus*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(4):1375-1379.
- [10] 何炜,梁淑轩,杜道彬,等.有机锡对斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)的毒性影响试验研究[J].农业环境科学学报,2007,26(增刊):75-78.
HE Wei, LIANG Shu-xuan, DU Dao-bin, et al. Organotin toxicity towards *Scenedesmus obliquus*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(Suppl):75-78.
- [11] 胡芹芹,熊丽,田裴秀子,等.邻苯二甲酸二丁酯(DBP)对斜生栅藻的致毒效应研究[J].生态毒理学报,2008,3(1):87-92.
HU Qin-qin, XIONG Li, TIANPEI Xiu-zi, et al. Toxic effects of dibutyl phthalate(DBP) on *Scenedesmus obliquus*[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2008, 3(1):87-92.
- [12] 高香玉,崔益斌,胡长伟,等.太湖梅梁湾有机污染物对纤细裸藻(*Euglena gracilis*)的遗传毒性效应[J].环境科学,2009,30(11):3388-3392.
GAO Xiang-yu, CUI Yi-bin, HU Chang-wei, et al. Genotoxicity effect of organic pollutants in Meiliang Bay of Taihu Lake on microalga *Euglena gracilis*[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(11):3388-3392.
- [13] 林秋奇,胡韧,韩博平.流溪河水库水动力学对营养盐和浮游植物分布的影响[J].生态学报,2003,11:2278-2284.
LIN Qiu-qi, HU Ren, HAN Bo-ping. Effect of hydrodynamics on nutrient and phytoplankton distribution in Liuxihe Reservoir[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2003, 11:2278-2284.
- [14] Wei S, Lau R K F, Fung C N, et al. Trace organic contamination in biota collected from the Pearl River Estuary, China: A preliminary risk assessment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, 52:1682-1694.
- [15] Fung C N, Zheng G J, Connell D W, et al. Risks posed by trace organic contaminants in coastal sediments in the Pearl River Delta, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50:1036-1049.
- [16] 刘碧云,周培疆,李佳洁,等.丙体六六六对斜生栅藻生长及光合色素和膜脂过氧化影响的研究[J].农业环境科学学报,2006,25(1):204-207.
LIU Bi-yun, ZHOU Pei-jiang, LI Jia-jie, et al. Effects of γ -HCH on the growth and photosystem and lipid peroxidation of *Scenedesmus Obliquus* kütz[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(1):204-207.
- [17] Jeffrey S W, Humphrey G F. New spectrophotometric equation for determining chlorophyll *a*, *b*, *c*₁ and *c*₂[J]. *Biochimie Und Physiologieder Pflanzen*, 1975, 167:194-204.

- [18] 李合生, 孙群, 赵世杰. 植物生理生化试验原理和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 134-137.
LI He-sheng, SUN Qun, ZHAO Shi-jie. Manual book of botanical physiology and biochemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2003: 134-137.
- [19] 张志良, 瞿伟菁. 植物生理学试验指导[M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 2003: 123-124.
ZHANG Zhi-liang, QU Wei-qing. Guidebook of phyto-physiology experiments[M]. Beijing: Higher Education Press, 2003: 123-124.
- [20] 陈贻竹, 帕特森. 低温对植物叶片中超氧化物歧化酶、过氧化物酶和过氧化氢水平的影响[J]. 植物生理学报, 1988, 14(4): 323-328.
CHEN Yi-zhu, Patterson B D. The effect of chilling temperature on the level of superoxide dismutase, catalase and hydrogen peroxide in some plant leaves[J]. *Acta Phytophysiological Sinica*, 1988, 14(4): 323-328.
- [21] Deng H, Peng P, Huang W, et al. Distribution and loadings of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xijiang River in Guangdong, South China[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(8): 1401-1411.
- [22] Mitra S, Bianchi T S. A preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82: 273-288.
- [23] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, et al. Phase association of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Minjiang River estuary, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 323: 71-86.
- [24] Maskaoui K, Zhou J L, Hong H S, et al. Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118: 109-112.
- [25] Cao Z H, Wang Y Q, Ma Y M, et al. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122: 51-59.
- [26] Zhang Z, Huang J, Yua G, et al. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 130: 249-261.
- [27] 李雪芹, 徐礼根, 马建义. 扑草净和渗透剂 OT 对蛋白核小球藻的联合毒性[J]. 中国环境科学, 2005, 25: 432-436.
LI Xue-qin, XU Li-gen, MA Jian-yi. Combination toxicity of prometryne and permeating agent on *Chlorella pyrenoidosa*[J]. *China Environmental Science*, 2005, 25: 432-436.
- [28] 彭金良, 严国安, 沈国兴, 等. α -萘酚胁迫对普通小球藻生长及抗氧化酶活性的影响[J]. 武汉大学学报(理学版), 2001, 47: 449-452.
PENG Jin-liang, YAN Guo-an, SHEN Guo-xing, et al. The effects of α -naphthol on the growth and the antioxidase activities of *Chlorella Vulgaris*[J]. *Wuhan University Journal(Natural Science Edition)*, 2001, 47: 449-452.
- [29] 李玄, 贾瑞宝, 孙韶华, 等. 饮用水中有机物毒性的生物识别技术研究进展[J]. 化学分析计量, 2010, 19(6): 89-92.
LI Xuan, JIA Rui-bao, SUN Shao-hua, et al. Research progress on the biological technique of identifying the toxicity of organic compounds in drinking water[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2010, 19(6): 89-92.
- [30] 庄颖, 江城梅, 赵红, 等. 淮河蚌埠段水中有机物对小鼠遗传毒性和脂质过氧化作用的影响[J]. 癌变·畸变·突变, 2001, 13(3): 163-166.
ZHUANG Ying, JIANG Cheng-mei, ZHAO Hong, et al. Effects of organic chemical pollutants in water from Bengbu Section of Huai River on mouse genotoxicity and lipid peroxidation[J]. *Carcinogenesis Teratogenesis and Mutagenesis*, 2001, 13(3): 163-166.
- [31] 郑能雄, 王春兰, 徐幽琼, 等. 福州市生活饮用水有机提取物遗传毒性分析[J]. 中国公共卫生, 2011, 27(2): 129-130.
ZHENG Neng-xiong, WANG Chun-lan, XU You-qiong, et al. Genotoxicity of organic extractions from drinking water in Fuzhou City[J]. *Chinese Journal of Public Health*, 2011, 27(2): 129-130.
- [32] 蔡德雷, 鹿伟, 傅剑云, 等. 钱塘江水环境有机物污染及遗传毒性检测[J]. 中国公共卫生, 2009, 25(11): 1281-1283.
CAI De-lei, LU Wei, FU Jian-yun, et al. Organic pollution and pollutants' genotoxicity in aquatic environment of Qiantangjiang River[J]. *Chinese Journal of Public Health*, 2009, 25(11): 1281-1283.
- [33] 王立英, 吴丰昌, 张润宇. 应用 XAD 系列树脂分离和富集天然水体中溶解有机质的研究进展[J]. 地球与环境, 2006, 34(1): 90-96.
WANG Li-ying, WU Feng-chang, ZHANG Run-yu. A method of separate and concentrate dissolved organic matter by XAD resin in natural aquatic systems[J]. *Earth and Environment*, 2006, 34(1): 90-96.
- [34] Aoyama K, Miyata N. Application of *Euglena gracilis* cells to comet assay: Evaluation of DNA damage and repair[J]. *Mutation Research*, 2003, 538: 155-162.
- [35] Zhu J P, Phillips S P, Feng Y L, et al. Phthalate esters in human milk: Concentration variations over a 6-month postpartum time[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 5276-5281.
- [36] 熊丽, 吴振斌, 况琪军, 等. 氯氰菊酯对斜生栅藻的毒性研究[J]. 水生生物学报, 2002, 26(1): 66-73.
XIONG Li, WU Zhen-bin, KUANG Qi-jun, et al. Studies on the toxicity of cypermethrin to *Scenedesmus obliquus* [J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2002, 26(1): 66-73.
- [37] 秦洪伟, 陈柳芳, 鲁楠, 等. 氧氟沙星对斜生栅藻的毒性效应[J]. 环境化学, 2011, 30(4): 885-886.
QIN Hong-wei, CHEN Liu-fang, LU Nan, et al. Toxic effects of loxacin on *Scenedesmus obliquus* [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(4): 885-886.