

吴艳阳, 吴群河, 罗昊, 等. 2013. 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, 33(2): 544-556

Wu Y Y, Wu Q H, Luo H, et al. 2013. Ecological risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(2): 544-556

## 沉积物中多环芳烃的生态风险评价法研究

吴艳阳<sup>1,3</sup>, 吴群河<sup>1,\*</sup>, 罗昊<sup>1</sup>, 张恒军<sup>1,2</sup>, 吴英海<sup>1,2</sup>, 张仁铎<sup>1</sup>, 许振成<sup>2</sup>

1. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275

2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655

3. Department of Earth and Environmental Science, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA, 19104, USA

收稿日期: 2012-03-20 修回日期: 2012-04-20 录用日期: 2012-04-28

**摘要:** 评价沉积物中 PAHs 的生态风险对于保护整个生态系统具有重要意义, 但迄今尚未建立统一的沉积物中 PAHs 的风险评价方法. 因此, 本研究以珠江广州段表层沉积物中 PAHs 含量为基础, 综合运用相平衡分配法和物种敏感性分布法, 并结合概率风险表征对沉积物中 PAHs 的生态风险进行评价. 结果表明, 沉积物中 PAHs 的生态风险大小主要取决于 PAHs 固液相分配过程. 通过对不同评价结果的对比分析, 总结出了一套沉积物中 PAHs 的生态风险评价方法. 研究建议首先采用相平衡分配法将沉积相暴露浓度分布转化为孔隙水暴露浓度分布, 再选择符合实际需求的水体污染物生态风险评价方法进行后续评价, 其中毒性数据应优先选择慢性毒性数据.

**关键词:** 沉积物; 多环芳烃; 生态风险评价

文章编号: 0253-2468(2013)02-544-13

中图分类号: X131.2, X820.4

文献标识码: A

## Ecological risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments

WU Yanyang<sup>1,3</sup>, WU Qunhe<sup>1,\*</sup>, LUO Hao<sup>1</sup>, ZHANG Hengjun<sup>1,2</sup>, WU Yinghai<sup>1,2</sup>, ZHANG Renduo<sup>1</sup>, XU Zhencheng<sup>2</sup>

1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275

2. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Guangzhou 510655

3. Department of Earth and Environmental Science, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA, 19104, USA

Received 20 March 2012; received in revised form 20 April 2012; accepted 28 April 2012

**Abstract:** Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments is an important issue to protect the ecosystem. However, there is no generalized method for such assessment so far. Based on PAHs concentrations in surface sediment samples of the Pearl River in Guangzhou section, we applied the equilibrium partitioning method, the species sensitivity distribution method, and the probabilistic risk assessment method to characterize the ecological risk of PAHs in the river sediment. Results showed that the ecological risk of PAHs in the sediment was dominated by the solid-liquid phase partitioning process. By comparing the results of different methods, a procedure for assessing the ecological risk of PAHs in sediments was established as follows. Firstly, the distribution of PAHs in the sedimentary phase was transformed into the pore water exposure concentration distribution using the equilibrium partitioning approach. Secondly, a suitable ecological risk assessment method for water pollution was selected to meet the actual needs for following assessment. In the analysis of toxicity data, the chronic toxicity data should be used first.

**Keywords:** sediment; PAHs; ecological risk assessment

### 1 引言 (Introduction)

河流沉积物通常是由各种矿物及自然和人为起源的有机碎屑沉降在水体底部形成的固相混合

物, PAHs 具有疏水特性, 因而在水环境中 PAHs 趋向吸附于沉积物中. 但由于沉积物固相-水相 (孔隙水) 间存在频繁的物质交换, 沉积物固相中吸附的 PAHs 也会被释放到孔隙水中被生物利用, 形成二

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (No. 51039007, 51179212); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (No. 2009ZX07211-002-01)

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (No. 51039007, 51179212) and the National Major Science and Technology Program Water Body Pollution Control and Remediation (No. 2009ZX07211-002-01)

**作者简介:** 吴艳阳 (1987—), 男, E-mail: sysuwyy@yahoo.cn; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: eeswqh@mail.sysu.edu.cn

**Biography:** WU Yanyang (1987—), male, E-mail: sysuwyy@yahoo.cn; \* **Corresponding author**, E-mail: eeswqh@mail.sysu.edu.cn

次污染(Ma *et al.*, 2010; Kannan *et al.*, 2005). 由于 PAHs 高毒性的特征,如何准确评价沉积物中 PAHs 的生态风险就显得尤为重要,且具有重要的现实意义.但以往对水环境中 PAHs 的风险评价大多集中在地表水(上覆水)层面,对沉积相(底泥)中 PAHs 的风险评价则以简单的定性评价为主,缺乏准确定量分析(Wu *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2006; 陈云增等,2006; 乔敏等,2007; 许静等,2009). 由于沉积物中污染物化学行为和生物效应的复杂性,导致至今还未有可用于不同地区和环境条件的 PAHs 水体沉积物环境质量基准.同时,目前广泛采用的 USEPA ECOTOX 数据库 PAHs 生物毒性数据都是针对水体浓度而言,事实上,沉积物中能被生物直接利用的只有沉积物水相即孔隙水中的 PAHs,这就涉及到 PAHs 在沉积物固相-水相(孔隙水)的浓度分配关系的建立,而目前的分配模型尚未能理想地解决上述问题.这些难题都导致了沉积物 PAHs 污染标准很难确定,进而增大了风险评价的困难性.

虽然迄今未建立统一的沉积物 PAHs 质量基准和风险评价方法,但国内外学者在这一领域做了大量工作,已发展出多种沉积物 PAHs 生态风险评价方法,包括传统的效应区间低、中值法(ERL/ERM)(黎晓霞等,2008; Long *et al.*, 1995; 周怀东等,2008)和平均效应区间中值商法(MERM-Q)(McCready *et al.*, 2006; Long *et al.*, 1998),以及目前比较流行的相平衡分配法(Rogers, 2002)、一致性沉积物质量基准法(CBSQGs)(吴斌等, 2011; MacDonald *et al.*, 2000)、概率风险评价法(Leung *et al.*, 2006; Carrigera *et al.*, 2006)和物种敏感度分布曲线法(蒋丹烈等,2011)等.但目前大多数评价方法尚不成熟,分析结果以定性成分居多,因而单纯使用某一种方法往往不能得出全面的评价结论,需要进行综合评判.

本研究旨在引入介绍当前沉积物中污染物的风险评价方法,并以珠江广州段表层沉积物中 PAHs 含量和 USEPA ECOTOX 数据库水生生物慢性毒性数据为基础,综合运用相平衡分配法和物种敏感性分布法,结合多种风险表征法对沉积物中 PAHs 的生态风险进行评价.通过分析各种评价结果的可靠性及方法优劣,对相关方法进行探讨和修订,总结出一套适合不同区域河流沉积物中 PAHs 的生态风险评价方法,以期为我国沉积物 PAHs 控制标准的制订与风险管理提供理论依据.

## 2 研究方法(Research methods)

### 2.1 风险评价步骤

目前对沉积物中的 PAHs 风险进行评价主要有两种思路:一是根据 PAHs 对水生生物预测的水相无观察效应环境浓度(Predicted no effect concentration in water, PNEC<sub>water</sub>)构建预测的沉积物无观察效应环境浓度(PNEC<sub>sed</sub>),并基于 PNEC<sub>sed</sub>进行风险表征,以欧盟生态风险评价导则(Technical guidance document on risk assessment, TGD)为代表(European Union, 2003; 蒋丹烈等,2011; Hampel *et al.*, 2007);二是根据多介质平衡分配模型模拟沉积物水相 PAHs 暴露浓度分布(Exposure concentration distribution, ECD),进而计算由于沉积物中 PAHs 释放导致的对水生生物的生态风险,以相平衡分配法(Equilibrium partitioning approach, EqPA)为代表(陈燕燕等,2009; 乔敏等,2007; Rogers, 2002). 本文利用商值法首先筛选出沉积物中具有潜在风险的 PAHs,然后对筛选出的 PAHs 分别采用两种途径计算其风险:一是采用物种敏感性分布法(Species sensitivity distribution, SSD)估算出 PNEC<sub>water</sub>,并根据 EqPA 计算出 PNEC<sub>sed</sub>,最后使用商值法并引入蒙特卡洛模拟对沉积物 PAHs 风险进行定量化表征;另一种方法则首先基于 EqPA 构建沉积物水相 PAHs 暴露浓度分布,根据 PAHs-ECD 和 SSD 建立概率分布模型,从而定量得出沉积物中 PAHs 的生态风险概率.最终对这两种途径计算的结果进行对比,并分析两种方法的差异.

### 2.2 数据获取

2.2.1 暴露水平 以2010年8月珠江广州河段24个监测断面(图1)的表层沉积物 PAHs 检出值为基础,进行 PAHs 暴露水平评价.利用抓斗在每个断面采集1个表层沉积物样,称取5g沉积物样品和5g活化后的铜粉,充分混合均匀后按梯度分3次加入共80 mL提取剂( $V(\text{二氯甲烷}): V(\text{丙酮}) = 1:1$ ),超声水浴40℃萃取3次.萃取液旋蒸后过层析柱净化,以二氯甲烷/正己烷( $V/V = 3/7$ )溶液洗脱,收集洗脱液旋蒸浓缩,用正己烷定容到0.2 mL.浓缩净化完毕的沉积物样品用 Thermo 气相色谱-质谱(GC-MS)进行检测,初温设定为35℃,保持1 min,以30℃·min<sup>-1</sup>升到150℃,再以10℃·min<sup>-1</sup>升到290℃,保持15 min.离子源、气-质传输线温度、进样口和检测器温度分别设定为230、280、250、300

℃. 沉积物基质加标回收率指示物的回收率在 66.83% ~ 117.57% 之间, 相对标准偏差 3.2% ~

8.6%. PAHs 含量以干重计, 16 种多环芳烃的方法检出限为 0.03 ~ 0.13  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .

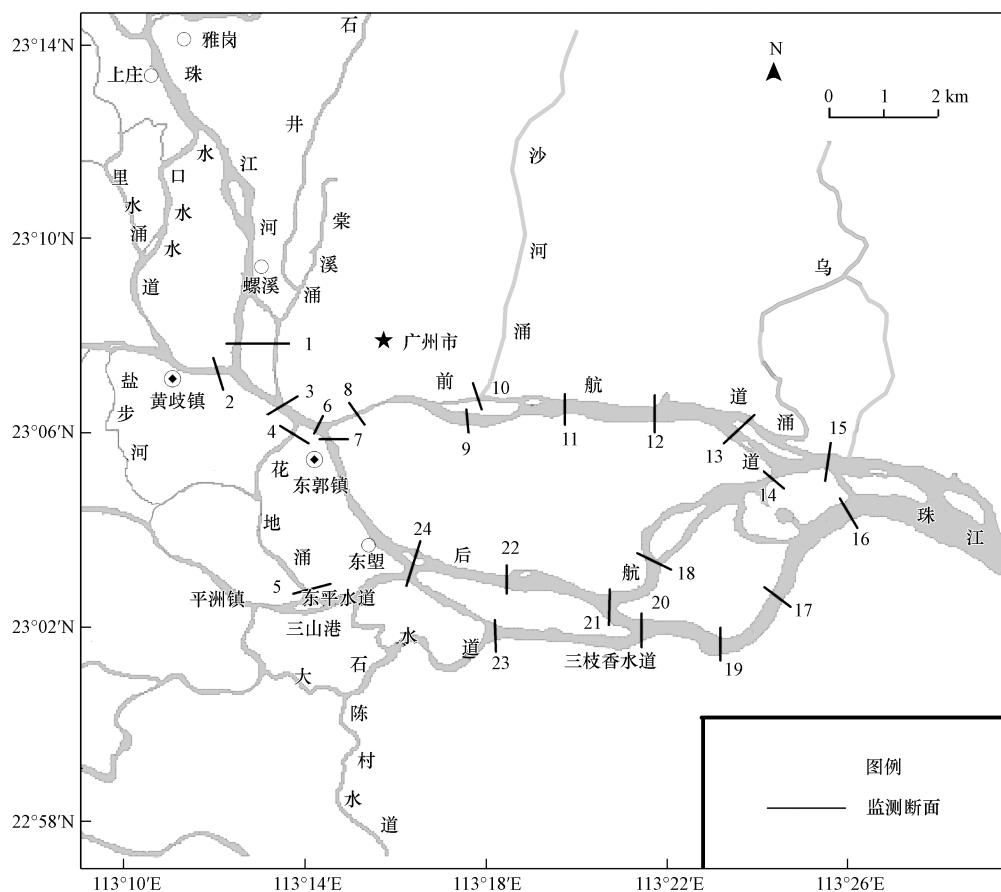


图 1 采样站点示意图

Fig. 1 Sampling stations for sediments in the Pearl River

采用相平衡分配法对沉积物固相和水相(孔隙水)数据进行转换. 相平衡分配法以热力学动态平衡分配理论为基础, 即沉积物中的污染物经过一段时间后在沉积相和间隙水间的浓度达到平衡, 平衡时存在于任何相中的化学物质的量都能通过测量存在于其他相中的量来估算出(陈云增等, 2006a; 2006b). 从具体使用来讲 EqPA 又可细分为如下 2 种途径.

1) 基于  $\text{PNEC}_{\text{water}}$  推算  $\text{PNEC}_{\text{sed}}$

基于  $\text{PNEC}_{\text{water}}$  推算  $\text{PNEC}_{\text{sed}}$  的具体过程如式 (1) ~ (5) 所示.

$$\text{PNEC}_{\text{sed}} = \frac{K_{\text{susp-water}}}{\text{RHO}_{\text{susp}}} \cdot \text{PNEC}_{\text{water}} \quad (1)$$

$$\text{RHO}_{\text{susp}} = F_{\text{solid-susp}} \cdot \text{RHO}_{\text{solid}} + F_{\text{water-susp}} \cdot \text{RHO}_{\text{water}} \quad (2)$$

$$K_{\text{p-susp}} = F_{\text{oc-susp}} \cdot K_{\text{oc}} \quad (3)$$

$$K_{\text{susp-water}} = F_{\text{water-susp}} + F_{\text{solid-susp}} \cdot \frac{K_{\text{p-susp}}}{1000} \cdot \text{RHO}_{\text{solid}} \quad (4)$$

$$\lg K_{\text{oc}} = 0.81 \cdot \lg K_{\text{ow}} + 0.10 \quad (5)$$

式中,  $K_{\text{susp-water}}$  为悬浮物和水相间分配系数 ( $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $\text{RHO}$  为各介质密度 ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $F_{\text{a-b}}$  为 a 在 b 介质中的体积比重 ( $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $F_{\text{oc-susp}}$  为有机碳在悬浮颗粒中的质量比重 ( $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),  $K_{\text{p-susp}}$  为悬浮颗粒上的水-固相分配系数 ( $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),  $K_{\text{oc}}$  为有机碳分配系数 ( $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),  $K_{\text{ow}}$  为水-辛醇分配系数 ( $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). 各参数标准值为  $F_{\text{solid-susp}}$   $0.1 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $F_{\text{water-susp}}$   $0.9 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $F_{\text{oc-susp}}$   $0.1 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $\text{RHO}_{\text{solid}}$   $2500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\text{RHO}_{\text{water}}$   $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (European Union, 2003).

2) 沉积物水相 PAHs-ECD 预测

沉积物水相 PAHs-ECD 预测的计算公式如下:

$$K_p = C_s / C_d \quad (6)$$

式中,  $C_s$  为分配平衡时沉积物固相中污染物含量 ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C_d$  为分配平衡时沉积物水相(孔隙水)中污染物含量 ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). 对于非极性有机污染物单相吸附模式, 一般以固相有机碳为主,  $K_p$  则为沉积物有机碳含量 ( $f_{oc}$ ) 与有机碳分配系数 ( $K_{oc}$ ) 的乘积, 具体如式(7)所示. 因此, 沉积物中能被水生生物直接利用的 PAHs 浓度可表示为式(8).

$$K_p = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (7)$$

$$C_d = C_s / (f_{oc} \cdot K_{oc}) \quad (8)$$

2.2.2 剂量效应 应用水生生物的慢性毒性数据, 从 USEPA ECOTOX 数据库 (<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>) 获取水生生物的无观察效应浓度 (NOEC), 选取物种包括水生生态系统的生产者和消费者, 涵盖藻类、鱼类、甲壳类和软体动物等. 数据量控制在 10 ~ 15 个范围以内, 对筛选出的毒性数据采用 SSD 法获取  $HC_5$  (5% 的物种受到影响时对应的浓度). SSD 曲线可看作是一种累积分布函数, 由生态毒理测试获得的毒理数据即被认为是来自于这个分布的样本, 用来估算该分布的参数 (刘良等, 2009). SSD 曲线构建的关键在于拟合函数的选取, 常见的拟合形式主要有 lg-normal、lg-logistic、lg-triangular 及 BurrIII 等 (Shao, 2000; van Straalen, 2002; Wheeler *et al.*, 2002). 其中, BurrIII 分布证明对毒性数据拟合特性较好, 且被澳大利亚和新西兰的环境风险评估标准推荐使用, 因而本研究选取 BurrIII 分布作为 SSD 的拟合函数 (蒋丹烈等, 2011; 孔祥臻等, 2011; 刘良等, 2009; 王印等, 2009). BurrIII 函数的参数方程为:

$$F(x) = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{b}{x}\right)^c\right]^k} \quad (9)$$

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

$$F(x) = \exp\left(-\frac{\alpha}{x^\beta}\right) \quad (10)$$

式中,  $x$  为环境浓度,  $b, c, k, \alpha, \beta$  为各自函数的参数.

## 2.3 风险表征方法

2.3.1 商值法 商值法 (risk quotients, RQ) 是一种简单且保守的风险表征方法, 通过比较暴露浓度和毒性参考值计算出每一种 PAH 单体的风险商, 通常  $RQ > 1$  的化合物被认为具有潜在的生态风险 (Hill *et al.*, 2000; 乔敏等, 2007). RQ 计算方法如下:

$$RQ = EXP / TRV \quad (11)$$

式中, EXP 为暴露浓度 ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), TRV 为毒性参考值 ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 通常选取一致性 PAHs 阈值效应浓度值 (Consensus-based threshold effect concentrations, TEC), 具体见表 1 (Weinstein *et al.*, 2010).

表 1 一致性 PAHs 阈值效应浓度值

Table1 Consensus-based threshold effect concentrations of PAHs			
PAH 单体	consensus-based TEC /( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )	PAH 单体	consensus-based TEC /( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )
萘 (NAP)	176	苯并[a]蒽 (BaA)	108
蒽 (ANT)	5.87	蒎 (CHR)	166
芘 (ANA)	6.71	苯并[b]荧蒽 (BbF)	n/a
芴 (FLU)	77.4	苯并[k]荧蒽 (BkF)	240
菲 (PHE)	204	苯并[a]芘 (BaP)	150
蒽 (ANT)	57.2	印并[1, 2, 3-c, d]芘 (IPY)	200
荧蒽 (FLT)	423	二苯并[a, h]蒽 (DBA)	33
芘 (PYR)	195	苯并[g, h, i]芘 (BPE)	170

## 2.3.2 概率法

1) 联合概率分布曲线法 联合概率分布曲线法以毒性数据的累积分布函数和污染物暴露浓度的互补累积 (反累积) 分布函数做图, 以确定污染物的联合概率分布曲线. 该曲线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 (Wang *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2009).

2) 概率密度函数重叠面积法 将暴露浓度和毒性数据的概率密度曲线置于同一坐标体系, 以最大环境暴露浓度和最敏感生物的毒性数据为边界, 确定以此为边界的曲线重叠部分的面积表示化合物对水生生物的风险 (Wang *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009).

3) 安全浓度阈值法 安全浓度阈值法计算公式如下:

$$MOS_{10} = SSD_{10} / ECD_{90} \quad (12)$$

式中,  $SSD_{10}$  为 SSD 曲线中累积概率为 10% 对应的毒性数据 ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $ECD_{90}$  为暴露浓度分布曲线中累积概率为 90% 对应的暴露浓度 ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ).  $MOS_{10}$  小于 1 揭示对水生生物群落有潜在风险, 大于 1 表明两分布无重叠、无风险 (Solomon *et al.*, 1996).

4) 概率密度函数积分法 将每一个暴露浓度和毒性数据都作为 2 个独立变量, 可得到关于 2 个变量的二元概率密度函数. 通过二重积分便可计算

暴露浓度超过水生生物 NOEC 的概率  $p$ , 计算公式为:

$$P = \int_0^{\infty} \left[ \int_0^{C_{\text{PAHs}}} f_1(C_{\text{PAHs}}) f_2(\text{NOEC}) d\text{NOEC} \right] dC_{\text{PAHs}} \quad (13)$$

一般情况下, 为方便计算, 经分布检验后直接做对数正态分布假定, 可得相应的概率密度函数表达式, 进而精确计算得到风险概率大小。

5) 商值概率分布法 目前普遍借助蒙特卡洛算法模拟 ECD, 同时以 SSD 各变量的特征值为基础建立概率分布模型进行随机取样, 在设定的置信水平条件下计算 ECD 与 SSD 商值分布, 从而定量获得污染物水生生态风险大小。蒙特卡洛算法是目前解决风险评价中随机性和不确定性问题最有效的方法之一, 其核心原理是采用服从某种分布的大量随机抽样来模拟可能出现的现象 (Salgot *et al.*, 2006)。

### 3 结果 (Results)

#### 3.1 风险单体初步筛选

根据式 (11) 计算研究区域沉积物中 PAHs 的风险商, 结果显示, 萘、芴、蒽和苯并[a]蒽在大部分采样点 (一半以上样本) 的风险商大于 1, 其余 PAH 单体的风险商仅在个别样点大于 1。因此, 筛选出萘、芴、蒽和苯并[a]蒽这 4 种潜在风险单体进一步进行风险评价。

#### 3.2 SSD 曲线拟合

从 USEPA ECOTOX 数据库选取萘、芴、蒽和苯并[a]蒽的水生生物 NOEC 值, 采用澳大利亚联邦科学和工业研究组织 (CSIRO) 提供的计算软件 BurrIII 1.0.14 对 SSD 曲线进行拟合, 各拟合参数列于表 2。

表 2 4 种 PAH 单体的 SSD 拟合参数

Table 2 SSD parameters of 4 PAHs

PAHs	拟合曲线	参数
萘	Burr III	$b = 12555.222, c = 1.444, k = 0.271$
芴	Burr III	$b = 77.806, c = 0.683, k = 2.458$
蒽	Reciprocal Weibull	$\alpha = 12.673, \beta = 0.714$
苯并[a]蒽	Burr III	$b = 13.452, c = 0.949, k = 1.575$

4 种多环芳烃对全部物种的 SSD 拟合曲线见图 2。由图可知, 苯并[a]蒽和蒽的 SSD 曲线较陡, 而其他 2 种 PAH 单体的拟合曲线斜率较小。从曲线的整体位置看, 苯并[a]蒽 (5 环) 和蒽 (4 环) 最左, 芴 (3

环) 居中, 萘 (2 环) 的 SSD 曲线位置最右, 敏感性依次降低, 这和 4 种 PAHs 的环数变化是一致的。

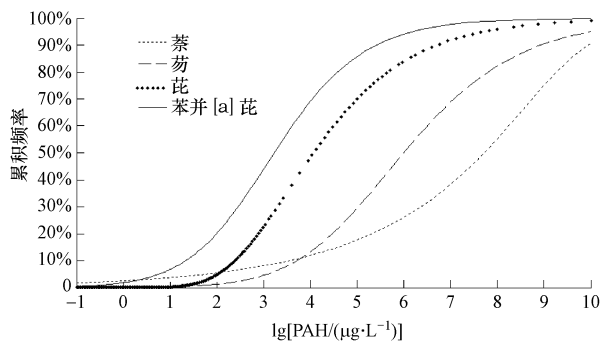


图 2 4 种多环芳烃对全部物种的敏感性分布

Fig. 2 SSD curves for all the species to 4 PAHs

#### 3.3 相平衡分配模拟

根据评价因子法对  $\text{HC}_5$  处理得  $\text{PNEC}_{\text{water}} = \text{HC}_5 / \text{AF}$  ( $\text{AF} = 5$ ), 再根据 TGD 推荐方法计算得出相应的  $\text{PNEC}_{\text{sed}}$  (表 3)。可以看出, 萘的  $\text{PNEC}_{\text{sed}}$  最低, 苯并[a]蒽最高, 表明沉积物中同等浓度下萘对水生生物的影响最为严重, 而苯并[a]蒽影响最轻。同时根据式 (6) ~ (8) 建立多介质平衡分配模型来模拟 PAHs 在沉积物固相-水相 (孔隙水) 中的分配过程来估算孔隙水中 PAHs 暴露浓度分布。

表 3 4 种 PAH 单体的  $\text{PNEC}_{\text{sed}}$

Table 3  $\text{PNEC}_{\text{sed}}$  of 4 PAHs

PAHs	$\text{HC}_5$ $/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{PNEC}_{\text{water}}$ $/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\lg K_{\text{ow}}$	$\text{PNEC}_{\text{sed}}$ $/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
萘	5.881	1.176	3.35	17.564
芴	21.803	4.361	4.18	293.533
蒽	7.537	1.507	5.00	464.048
苯并[a]蒽	2.153	0.431	6.35	1639.918

#### 3.4 风险表征

3.4.1  $\text{ECD}_{\text{sed}} / \text{PNEC}_{\text{sed}}$  商值概率分布 使用沉积物中的 PAHs 暴露浓度与  $\text{PNEC}_{\text{sed}}$  的商值对 PAHs 风险进行表征: 对于  $3 < \lg K_{\text{ow}} < 5$  的物质,  $\text{PEC}_{\text{sed}} / \text{PNEC}_{\text{sed}}$  比值与 1 进行比较; 对于  $\lg K_{\text{ow}} > 5$  的物质, 其比值与 10 进行比较。这是由于  $\lg K_{\text{ow}} > 5$  的物质受沉积物吸附的作用较强, 对生物危害降低, 因此, 可适当放宽其评价标准 (European Union, 2003)。为定量获得水生生态风险大小, 根据实际采样点表层沉积物 PAHs 浓度, 利用 Crystal Ball 11.1 拟合  $\text{ECD}_{\text{sed}}$  分布, 进行 10000 次随机取样, 在 95% 置信水平条件下计算  $\text{ECD}_{\text{sed}} / \text{PNEC}_{\text{sed}}$  的商值概率分布 (图 3)。

结果显示,萘、芴、芘和苯并[a]芘的  $ECD_{sed}/PNEC_{sed}$  商值分布中值分别为 1.70、0.78、0.93 和 0.69,商值大于 1 的概率分别为 94.1%、9.5%、34.6% 和 0.47%,因而 4 种 PAHs 风险排序从大到小依次是:萘 > 芘 > 芴 > 苯并[a]芘。萘引发水生生态风险的

可能性很大,应重点关注其来源,并及时采取控制措施。此外,若将芘和苯并[a]芘的商值评价标准放宽至 10,则两者引发的潜在风险概率极小,几乎可以忽略不计。

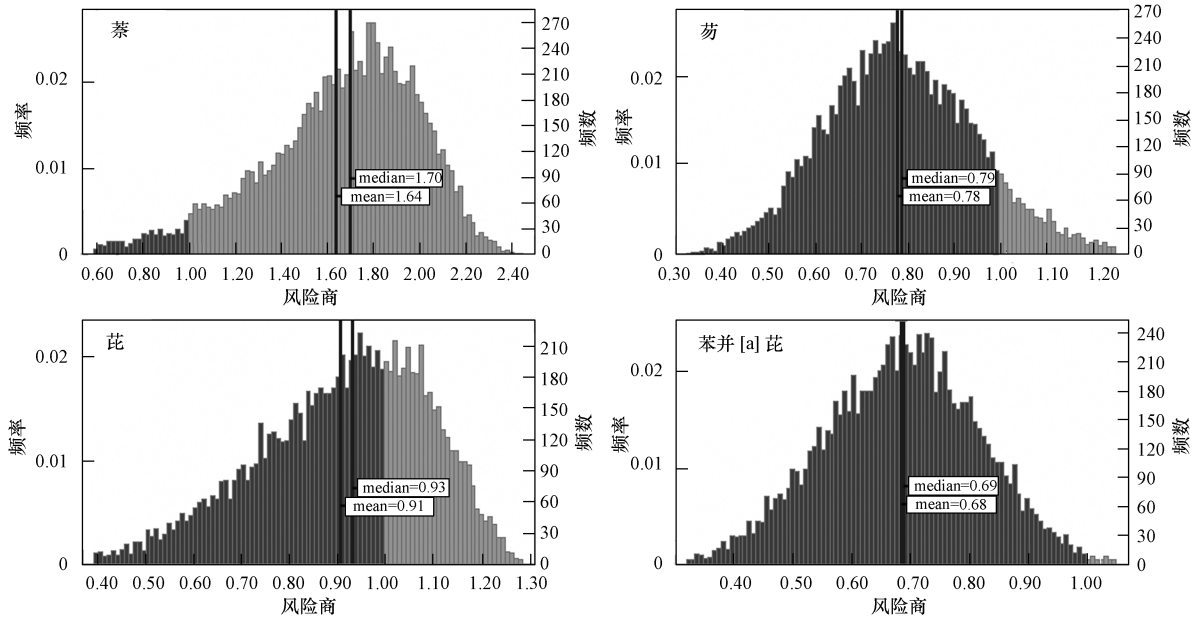


图 3  $PEC_{sed}/PNEC_{sed}$  商值分布频数图

Fig. 3 Frequency distribution of hazard quotients for  $PEC_{sed}/PNEC_{sed}$

### 3.4.2 孔隙水 PAHs 风险概率表征

1) 联合概率曲线分布法结果 根据孔隙水中 PAHs 暴露浓度模拟分布,以毒性数据的累积分布函数为横坐标,污染物暴露浓度的互补累积分布函

数(暴露浓度超过响应边界的概率)为纵坐标做图,可得 PAHs 的联合概率分布曲线(图 4)。联合概率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(Wanget al., 2002)。从图中可

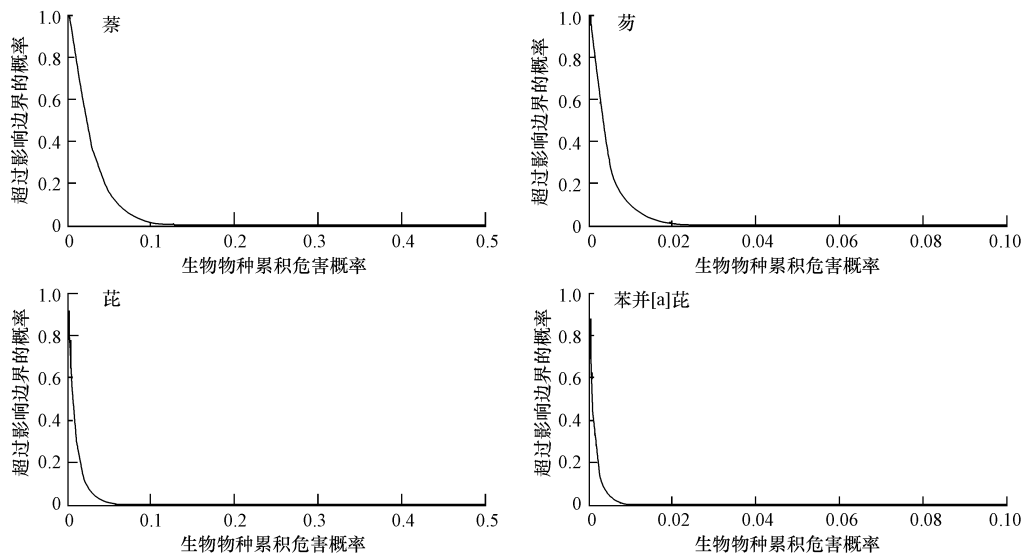


图 4 4 种 PAHs 对水生生物毒性的联合概率曲线

Fig. 4 Joint risk probability curves for 4 PAHs

以直观地看出,4种PAHs风险大小排序为:萘>芘>芴>苯并[a]芘.其中,苯并[a]芘的联合概率曲线非常贴近坐标轴,表明苯并[a]芘的暴露风险非常低.

2) 概率密度函数重叠面积法结果 将PAHs暴露浓度和毒性数据分别置于同一坐标系下,构建相

应的概率密度函数曲线(图5).以最大环境暴露浓度和最敏感生物的毒性数据为边界,应用Matlab 2010a计算出以此为边界的4种PAHs曲线重叠部分的面积分别为:0.206(萘)、0.146(芴)、0.159(芘)和0.042(苯并[a]芘),因而4种PAHs风险大小排序为:萘>芘>芴>苯并[a]芘.

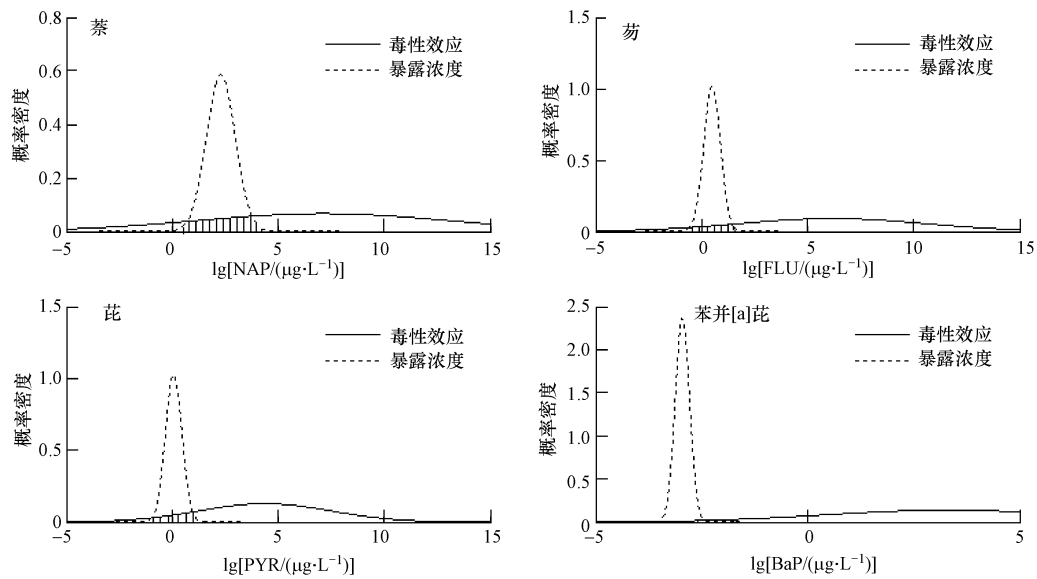


图5 4种PAHs暴露浓度和毒性数据的概率密度曲线

Fig. 5 Probability density curves of exposure concentrations and toxicity data for 4 PAHs

3) 安全浓度阈值法结果 利用Matlab 2010a构造暴露浓度和生态毒性数据的累积分布函数,为比较分析PAHs对水生生物的风险大小,将暴露浓度曲线和毒性效应曲线放在同一坐标系,采用Matlab

2010a分析计算结果,如图6所示.萘、芴、芘和苯并[a]芘的SSD<sub>10</sub>分别为54.609、33.495、8.462和3.186 ng·L<sup>-1</sup>,ECD<sub>90</sub>分别为28.830、3.676、2.396和0.088 ng·L<sup>-1</sup>,对应的MOS<sub>10</sub>分别为1.894、

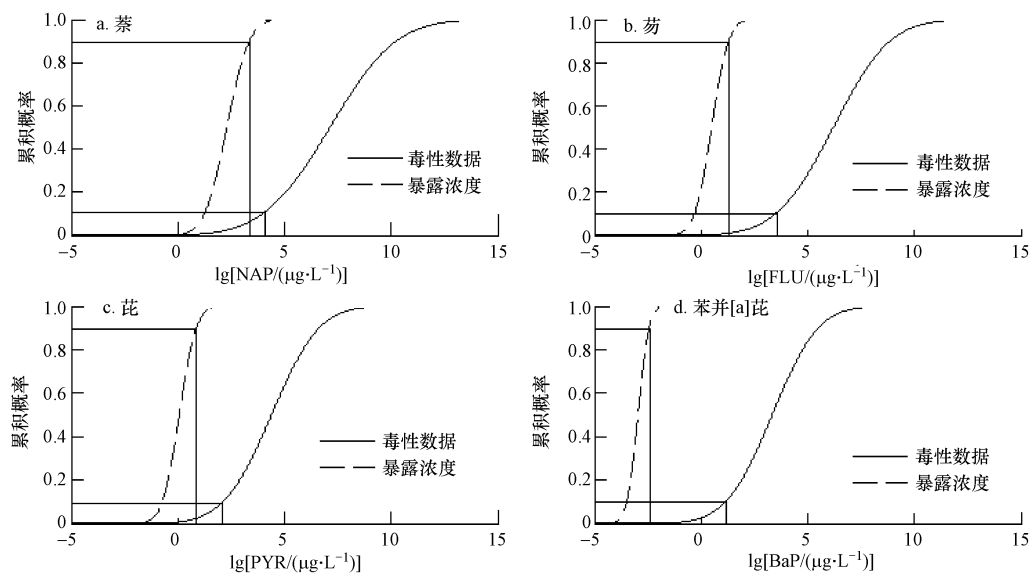


图6 4种PAHs暴露浓度和毒性数据的累积分布曲线(a.萘;b.芴;c.芘;d.苯并[a]芘)

Fig. 6 Cumulative distribution curves of exposure concentrations and toxicity data for 4 PAHs (a. NAP; b. FLU; c. PYR; and d. BaP)

9.112、3.532 和 36.097,可知 4 种 PAHs 风险大小排序为:萘>芘>蒽>苯并[a]芘。所有比值均大于 1,表明两分布无重叠,发生风险的概率较小。

4) 概率密度函数积分法结果 根据公式(13)运用 Matlab 2010a 对 4 种 PAHs 沉积物水相暴露浓度超过水生生物 NOEC 的概率进行二重积分计算,求得萘、蒽、芘和苯并[a]芘对应的概率分别为 9.471%、1.036%、1.961% 和  $2.40 \times 10^{-72}$ 。其中,苯并[a]芘计算所得的概率非常小,可以忽略不计;蒽和芘发生风险的概率相近,且均较低,只有萘的风险概率相对较高,需要关注。

5) 商值概率分布法结果 对暴露浓度分布和

物种敏感性分布进行蒙特卡洛模拟随机采样 10000 次,在 95% 置信度区间下计算 4 种 PAHs 可能的商值分布,运用 Crystal Ball 11.1 得出商值概率分布曲线(图 7)。在 95% 置信水平下计算得萘、蒽、芘和苯并[a]芘商值小于 1 的概率分别为 97.02%、99.70%、99.22% 和 100%,其中,苯并[a]芘商值大于 1 的概率几乎不存在,由此得到 4 种 PAHs 风险排序从大到小依次是:萘>芘>蒽>苯并[a]芘。萘、蒽和芘的风险商值大于 1 的概率分别为 2.98%、0.30% 和 0.78%,说明珠江广州段沉积物中萘、蒽、芘和苯并[a]芘的总生态风险处于较低水平。

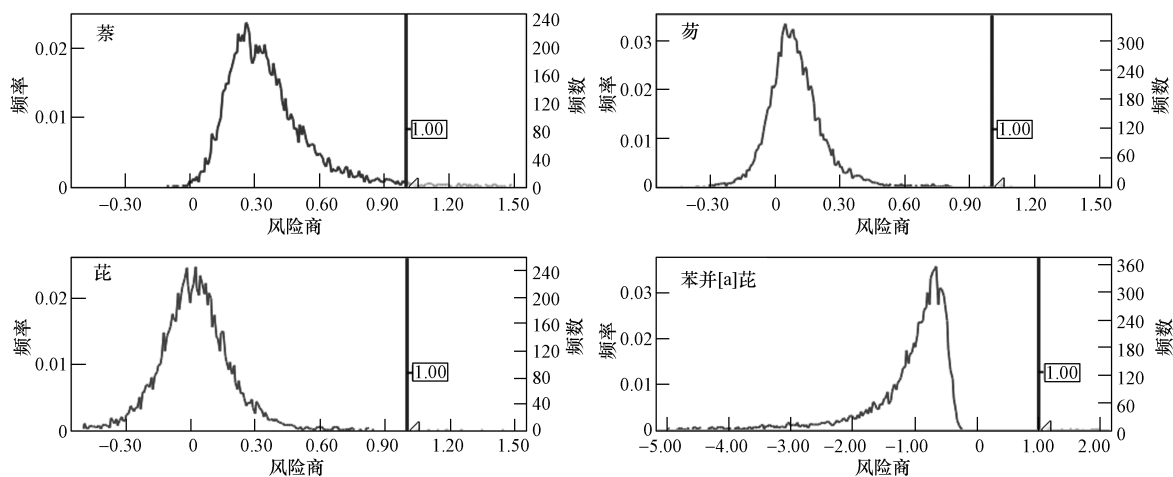


图 7 PAHs 商值概率分布曲线

Fig. 7 Distribution of hazard quotients for 4 PAHs

为比较孔隙水 PAHs 风险概率不同表征法之间的评价结果差异,将各方法表征结果列于表 4 中。

表 4 不同生态风险表征方法结果对比

Table 4 Comparison between results about different risk characterization methods of PAHs

风险表征方法	计算结果	风险排序	排序依据
定性表征			
联合概率曲线分布法		萘 > 芘 > 蒽 > 苯并[a]芘	联合概率曲线走势 (与坐标轴贴近程度)
概率密度函数重叠法	重叠面积: 0.206 (萘)、0.146 (蒽)、0.159 (芘) 和 0.042 (苯并[a]芘)		曲线重叠面积
定量表征			
安全浓度阈值法	MOS10: 1.894 (萘)、9.112 (蒽)、3.532 (芘) 和 36.097 (苯并[a]芘)		MOS10 (SSD10/ECD90)
概率密度函数积分法	积分值: 0.09471 (萘)、0.01036 (蒽)、0.01961 (芘) 和 $2.40 \times 10^{-72}$ (苯并[a]芘)	萘 > 芘 > 蒽 > 苯并[a]芘	ECD > NOEC 的概率 (二重积分)
商值概率分布法	风险商值 > 1 的概率: 2.98% (萘)、0.30% (蒽)、0.78% (芘) 和 0% (苯并[a]芘)		风险商值 > 1 的概率 (95% 置信度)



## 4 讨论 (Discussion)

### 4.1 毒性数据和统计方法选择

对于毒性数据的选择,首先需要考虑的是采用急性数据还是慢性数据的问题.对于大多数物种和污染物而言,慢性毒性数据往往无法满足构建 SSD 的数据量要求,因此,许多研究便利用较易获得的急性数据 (Wheeler *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2008).但 PAHs 在环境中以低浓度长时间暴露对生态系统造成影响为主,因此,慢性毒性数据更接近环境中的实际情况 (王印等,2009; Duboudin *et al.*, 2004).急性毒性数据虽相对更容易得到,其结果也许低估了 PAHs 的风险 (蒋丹烈等,2011; Maltby *et al.*, 2005).因此,在应用 SSD 法时最好选取慢性毒性数据,如若只能使用急性毒性数据,则要选择敏感物种的数据.除急慢性毒理数据选择之外,SSD 法对数据的数量也有要求,目前普遍认为控制在 10~15 个随机选择量就能符合统计分析的要求,此时参数变异较为稳定 (Wheeler *et al.*, 2002; Vega *et al.*, 1999).因此,通常理想的拟合数据范围应控制在 10~15 个,数据过多会造成  $HC_5$  太小使得风险预测不可靠,数据过少则难以准确拟合 SSD 曲线,反映了统计考虑和环境保护需求的折中 (蒋丹烈等,2011; Stockwella *et al.*, 2002).本研究筛选出的毒性数据量也控制在这个范围以内.

对于构建 SSD 曲线的统计方法选取问题,目前还没有理论研究证明 SSD 属于某一特定曲线,因此,有不同的拟合方法在研究中被应用.目前主要有 3 种方法来进行 SSD 曲线的构建:参数法 (Parametric method)、非参数再取样方法 (Non-parametric bootstrap method) 和再取样回归法 (Bootstrap regression method) (Wheeler *et al.*, 2002; Duboudin *et al.*, 2004; Jagoe *et al.*, 1997).研究表明,如果所获得的毒性数据适合参数法的分配模型时,lg-lgistic 和 BurrIII 分配模型更适合用来对数据进行统计分析;而如果参数法不能对数据进行很好的拟合,就可以选用非参数再取样方法或再取样回归技术 (Duboudin *et al.*, 2004; Hose *et al.*, 2004; 雷炳莉等,2009).本研究选取 BurrIII 分配模型对毒性数据进行拟合,虽然目前对毒性数据拟合最广泛采用的方法仍然是 lg-normal 模型,但 lg-normal 模型较其它分布过于简单,导致拟合效果较差,适用性较低,其拟合结果也因较不可信而弃用 (Newman

*et al.*, 2000).蒋丹烈等 (2011) 系统比较了 lg-normal、lg-lgistic 和 BurrIII 3 种分配模型对毒性数据的拟合效果,证明 BurrIII 模型对数据的拟合效果最优,  $R^2$  最大.这是由于 BurrIII 模型比较复杂,因此,对数据的拟合效果很好.目前 BurrIII 模型已被不少研究采纳,且被一些国家的环境风险评价标准推荐在以后的风险评价工作中优先使用 (蒋丹烈等, 2011; 孔祥臻等, 2011; 刘良等, 2009; 王印等, 2009).

### 4.2 不同风险表征方法对比

作为最传统的风险表征方法,商值法 (RQ) 表征结果较为保守,且计算结果为点估计,不是一个风险概率的统计值,因而不能用风险术语来解释,现在已经很少单独用来进行风险评价 (Brain *et al.*, 2006; Solomon *et al.*, 2000; Verdonck *et al.*, 2003).目前商值法已普遍作为一种预评价手段,来鉴定污染物是否需要进一步进行风险评价,从而明确生态风险评价的重点.

概率风险表征则是传统生态风险评价的外延,暴露评价和效应评价是其中最重要的两个评价内容,核心是获取相关分布的概率密度函数.概率密度函数重叠法就是利用暴露浓度和毒性数据概率密度曲线的重叠面积来定量表征生态风险的相对大小,可以直接反映不同污染风险的大小关系,但得到的风险值依然是一个具体的值,并没有确切的概率意义 (郭广慧等, 2011; 杨宇等, 2004; 智昕等, 2008).尽管如此,重叠部分的面积大致确定了联合概率曲线的走势,虽然联合概率曲线不能给出简单的可比量,但却非常直观地反映了不同浓度区间不同耐受程度生物物种的响应关系,因而联合概率分布曲线法适用于简单定性比较 (Brain *et al.*, 2006; Solomon *et al.*, 2000; Qiao *et al.*, 2006).安全阈值法通过量化表征暴露分布和毒性分布的重叠程度来定义风险大小,且通过比较分布曲线可以直观估计污染物影响特定百分数水生生物的概率,其结果相比概率密度重叠法更具有概率意义 (Solomon *et al.*, 1996).利用二重积分计算暴露浓度超过  $LC_{50}/NOEC$  的概率数学意义明确,适于精确比较 (刘爱霞, 2009).但二重积分计算复杂,尤其对概率密度函数表达式的要求很高,通常选取 lg-normal 函数进行计算,因此,lg-normal 函数拟合效果的优劣将会显著影响评价结果的准确性.商值概率分布法可量化暴露浓度和毒性数据商值大于或小

于某临界值( $RQ = 1$ )的风险,同时在分布函数的选择上非常灵活,不像前述的概率风险评价方法通常只能严格限定在少数几种分布(如 lg-normal 和 lg-logistic)。此外,通过借助蒙特卡洛模拟能最大限度地减少风险评价中的不确定性,评价结果的不确定性还可以通过敏感性分析来解释,因而运用蒙特卡洛方法所获得的问题的解更接近于实验结果,评价结果蕴含信息最丰富,概率意义也更确切。

从使用效果来看,尽管本研究采用的几种方法均得出相似的风险排序结果,但方法之间既有内在联系也有差别,评价结果包含的信息也存在很大差异。方法之间的差异可以从本研究风险评价的结果对比分析得出,其中,商值法、联合概率曲线分布法和概率密度函数重叠法可以大体归为定性表征法范畴,而安全浓度阈值法、概率密度函数积分法和商值概率分布法则可以归为定量表征法范畴。定性表征法和定量表征法得出的风险排序结果均一致,但定量法得出的具体风险大小则各不相同。从本研究结果来看,联合概率曲线分布法得出的结果一目

了然,但难以辨别污染物联合曲线之间的细微差距,这种弱点在面对污染物种类较多时越发明显。尽管如此,由于不需要进行积分运算,所以此方法适合进行简单的污染物风险排序。和联合概率曲线分布法相反,概率密度函数重叠法直接根据重叠面积的计算结果对污染物进行风险排序,尤其适合污染物种类较多的情况,但由于运算方法较复杂,因而随着目标污染物种类的增多,处理速度会逐渐下降;此外,积分边界的不确定性进一步限制了其排序结果的准确性。相对于定性表征方法,概率密度函数积分法和商值概率分布法得出的结果意义最明确,但从计算结果可以看到,采用概率密度函数积分法计算所得概率均大于商值概率分布法得出的结果。这种差异主要是由于概率密度函数积分法选取 lg-normal 函数进行计算,数据拟合度效果远不如蒙特卡洛模拟。所以虽然概率密度函数积分法计算结果可用来精确对比,但实际计算效果不如蒙特卡洛模拟。各生态风险表征方法优缺点及适用范围如表 5 所示。

表 5 沉积物中多环芳烃生态风险表征方法比较

Table 5 Comparison among risk characteristic methods of PAHs in sediments

风险表征方法	优点	缺点	适用范围
商值法	简单	数值结果孤立	筛选潜在风险单体
联合概率曲线分布法	结果直观明显	难以辨别细微差距	简单快速定性比较
概率密度函数重叠法	可精确定性比较	概率意义不明确	大量污染物定性风险排序
安全浓度阈值法	简便,可定量比较	对 ECD 和 SSD 曲线构建要求高	快速定量风险排序
概率密度函数积分法	概率意义明确	受限于概率密度函数,计算复杂	精确定量比较
商值概率分布法	计算灵活,信息丰富,概率意义明确	需要大量数据,精确度依赖于蒙特卡洛模拟	大尺度综合评价

#### 4.3 不确定性分析

不确定性贯穿于环境风险评价的整个过程,是由于对各种各样的物理及生化过程缺乏足够的认识,同时也缺乏足够的实测数据而造成的(马禄义等, 2011)。环境风险评价过程中不确定性分析是指对数据收集、毒性评价和暴露评价的不确定性进行定性或定量表达,如所收集数据的可靠性,评价模型中某些假设、输入参数的不确定性和可能发生的概率事件(张应华等, 2007; 马禄义等, 2011)。在评价珠江广州段表层沉积物 PAHs 的生态风险过程中,风险评价的不确定性主要来源于暴露浓度、毒性数据、风险来源、风险表征方法和相平衡分配过程 5 方面。沉积物样品 PAHs 浓度的测定误差会造成 PAHs 暴露浓度的不确定性,本研究通过基质加

标回收率进行质量控制,从而尽量减小测量误差带来的不确定。毒性数据的不确定性主要由同种生物的个体差异造成(Wang *et al.*, 2002)。本研究中的毒性数据全部采用了慢性数据 NOEC,在一定程度上控制了拟合结果的不确定性。风险表征方法之间的差异与自身的缺陷也会造成风险评价的不确定性。本研究比较了不同风险表征方法得出的结果,有效地降低了风险评价的不确定性。对风险源的考虑不够全面是风险评价过程中不确定性的另一来源。由于 PAHs 具有生物富集效应,可以通过食物链逐级放大,所以水生生物会通过摄食受到污染物的间接影响(智昕等, 2008)。考虑到生态系统的复杂性,本研究中只考虑了沉积物孔隙水中 PAHs 对水生生物的直接暴露影响,但忽略了污染物通过食物

链逐级放大对生物引发的间接影响,因而可能低估了珠江广州段表层沉积物中 PAHs 的生态风险. 由于只有沉积物水相(孔隙水)中的 PAHs 才能直接被生物利用,本研究中虽然考虑了基于相平衡分配模型的沉积物孔隙水中 PAHs 对水生生物的直接暴露影响,但在使用量化模型时,封闭性不确定性(如系统边界确定)、结构不确定性(概念模型的选取)和参数不确定性(参数选择和设置)等均会显著影响分配结果的不确定性. 目前,相平衡分配模型的应用尚不成熟,许多系数均为经验系数,而且多是理想状况下的推导公式. 因此,PAHs 在沉积物固-液相之间分配过程的模拟效果优劣是本研究风险评价结果不确定性的最主要来源.

#### 4.4 沉积物与水体 PAHs 风险评价差异

从本研究选取的数据来看,虽然珠江广州段沉积物中 4 种 PAHs 的含量均较高,但引发的潜在水生生态风险并不高,这与沉积物对 PAHs 的吸附作用有关. 由于 PAHs 类物质的疏水特性,水环境中大部分 PAHs 均被固定于沉积物中,因此,PAHs 仅以极低的浓度影响沉积物上覆水中的水生生物,只有沉积物孔隙水中的 PAHs 能被生物直接利用,这也是沉积物 PAHs 风险评价和水体 PAHs 风险评价的一个显著差异(Forbes *et al.*, 1998). 对于水体中的 PAHs 浓度分布,结合生态基准值,即可迅速直观地得出风险排序;而 PAHs 在沉积物固-液相中的分配则强烈取决于沉积物有机碳含量( $f_{oc}$ ),沉积物中 PAHs 含量的高低与其引发的生态风险大小之间并没有直接的联系,需要建立基于有机碳吸附系数( $K_{oc}$ )的相平衡分配模型进行相间转化才能实现进一步的风险评价(Qiao *et al.*, 2008; Chiou *et al.*, 1998; Maruya *et al.*, 1996). 罗孝俊等(2006)利用加拿大淡水沉积物 PAHs 评价标准对珠江三角洲水体表层沉积物 PAHs 生态风险进行评价,发现严重的 PAHs 生态风险在珠江三角洲沉积物中并不存在,表明高污染浓度并不一定导致高风险,与本研究结论一致. 此外,各种风险评价结果均显示,珠江广州段沉积物 4 种目标 PAH 单体中,萘对水生生物的风险最高,其次是芘和苊,而苯并[a]芘的风险最低. 虽然 4 种 PAHs 平均含量相差不大,但随着环数增加, $\lg K_{ow}$  和  $K_{oc}$  逐渐增大,更易被各种环境介质中的有机质吸附,因而虽然本研究沉积物中苯并[a]芘的平均含量高于萘的含量,且苯并[a]芘的毒性远远强于萘,但苯并[a]芘引发的风险远远低于萘,

几乎可以忽略不计.

总体来看,不同于水体污染物的风险评价,对于沉积物通常需要先运用相平衡分配法对污染物暴露浓度或环境质量基准进行沉积物固-液相转换.  $PNEC_{sed}$  的推导一直是研究难点,通过  $ECD_{sed}/PNEC_{sed}$  进行风险排序的概率意义也不如前述方法确切,常常只能得到一个孤立的商值;且目前通用的 TGD 模型诸多关键参数如  $K_{p-susp}$  和  $RHO$  均为经验系数,而实际上沉积环境差异巨大,需通过实测对上述参数进行率定,以符合本土情况,但这又无形中加大了实验量和计算难度. 从实际应用角度来看,通过多介质平衡分配模型将沉积相污染物暴露浓度分布转化为孔隙水暴露浓度分布,可以借助日臻成熟的水体污染物生态风险评价方法进行计算,其后续处理更方便,准确性更高. 因而对于沉积物中 PAHs 的生态风险评价,建议首先采用相平衡分配法将沉积相暴露浓度分布转化为孔隙水暴露浓度分布,再选择符合实际需求的水体污染物生态风险评价方法进行后续评价,如定性比较可以选择联合概率曲线分布法,定量分析则推荐基于蒙特卡罗模拟的商值概率分布法. 从未来的发展角度来看,多风险受体、多评价端点的大尺度综合风险评价将逐渐成为主流. 在大尺度评价上结合地理信息系统,综合反映流域沉积环境及周边状况,可以更好地进行沉积环境中的污染物风险评价.

## 5 结论(Conclusions)

1) 综合运用联合概率曲线分布法、概率密度函数重叠法、安全浓度阈值法、概率密度函数积分法、商值概率分布法分析后,得出珠江广州段沉积物中 4 种 PAHs 可能会造成生态风险,其风险大小排序为:萘 > 芘 > 苊 > 苯并[a]芘.

2) 沉积物固相中 PAHs 含量高低和其引发的潜在生态风险大小之间没有必然联系,而是强烈取决于 PAHs 在沉积物固-液相(孔隙水)之间的分配过程,分配模型的选择将直接影响风险评价结果的准确性.

3) 对沉积物中的 PAHs 进行生态风险评价,建议首先采用相平衡分配法将 PAHs 沉积相暴露浓度分布转化为孔隙水暴露浓度分布;SSD 的构建优先选取慢性毒性数据,数据量以 10 ~ 15 个为宜,并涵盖研究区域不同物种类别和营养级;参数统计方法推荐采用 Burr III 分配模型,后续的评价方法则取决

于实际需求。

**责任作者简介:**吴群河(1958—),男,副教授,主要研究领域为水环境化学、水污染及水环境管理。E-mail: eeswqh@mail. sysu. edu. cn.

#### 参考文献(References):

- Brain R A, Sanderson H, Sibley P K, *et al.* 2006. Probabilistic ecological hazard assessment evaluating pharmaceutical effects on aquatic higher plants as an example [J]. *Ecotox Environ Safe*, 64 (2): 128-135
- Carrigera J F, Randa G M, Cardinalib P R, *et al.* 2006. Pesticides of potential ecological concern in sediment from south florida canals: an ecological risk prioritization for aquatic arthropods [J]. *Soil and Sediment Contamination*, 15(1): 21-45
- 陈燕燕,尹颖,王晓蓉,等. 2009. 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*, 29(2): 118-124
- 陈云增,杨浩,张振克,等. 2006a. 水体沉积物环境质量基准建立方法研究进展[J]. *地球科学进展*, 21(1):53-61
- 陈云增,杨浩,张振克,等. 2006b. 相平衡分配法在滇池沉积物环境质量评价中的应用研究[J]. *环境科学学报*, 26(9): 1545-1552
- Chiou C T, McGroddy S E, Kile D E. 1998. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 32(2): 264-269
- Duboudin C, Ciffroy P, Magaud H. 2004. Effects of data manipulation and statistical methods on species sensitivity distributions [J]. *Environ Toxicol Chem*, 23(2): 489-499
- European Union. 2003. Technical guidance document on risk assessment in support of the commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances directive 98/8/EC of the European Parliament and of the council concerning the placing of biocidal products on the market [S]. Ispra, Italy: Environmental Chemicals Bureau
- Forbes T L, Forbes V E, Giessing A, *et al.* 1998. Relative role of pore water versus ingested sediment in bioavailability of organic contaminants in marine sediments [J]. *Environ Toxicol Chem*, 17 (12): 2453-2462
- 郭广慧,吴丰昌,何宏平,等. 2011. 太湖梅梁湾、贡湖湾和胥口水体 PAHs 的生态风险评价[J]. *环境科学学报*, 31(12): 2804-2813
- Hampel M, González-Mazo E, Vale C, *et al.* 2007. Derivation of predicted no effect concentrations (PNEC) for marine environmental risk assessment: Application of different approaches to the model contaminant Linear Alkylbenzene Sulphonates (LAS) in a site-specific environment[J]. *Environ Int*, 33(4): 486-491
- Hill R A, Chapman P M, Mann G S, *et al.* 2000. Level of detail in ecological risk assessments[J]. *Mar Pollut Bull*, 40(6): 471-477
- Hose G C, Van den Brink P J. 2004. Confirming the species-sensitivity distribution concept for endosulfan using laboratory, mesocosm, and field data[J]. *Arch Environ Con Tox*, 47(4): 511-520
- Jago R H, Newman M C. 1997. Bootstrap estimation of community noec values[J]. *Ecotoxicology*, 6(5): 293-306
- 蒋丹烈,胡霞林,尹大强. 2011. 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*, 6(1): 60-66
- Kannan K, Johnson-Restrepo B, Yohn S S, *et al.* 2005. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Michigan inland lakes [J]. *Environ Sci Technol*, 39 (13): 4700-4706
- 孔祥臻,何伟,秦宁,等. 2011. 重金属对淡水生物生态风险的物种敏感性分布评估[J]. *中国环境科学*, 31(9): 1555-1562
- 雷炳莉,黄圣彪,王子健. 2009. 生态风险评价理论和方法[J]. *化学进展*, 21(2/3): 350-358
- Leung K M Y, Kwong R P Y, Ng W C, *et al.* 2006. Ecological risk assessments of endocrine disrupting organotin compounds using marine neogastropods in Hong Kong [J]. *Chemosphere*, 65 (6): 922-938
- 黎晓霞,蔡河山,张璐平. 2008. 厦门西海域表层沉积物中多环芳烃含量分布及生态风险评价[J]. *热带海洋学报*, 27(5): 43-46
- 刘爱霞. 2009. 莱州湾及日照近岸海域表层沉积物中多环芳烃(PAHs)的生态风险分析及来源研究[D]. 青岛:中国海洋大学
- Liu A X, Lang Y H, Xue L D, *et al.* 2009. Probabilistic ecological risk assessment and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Yellow Sea [J]. *Bull Environ Contam Tox*, 83(5): 681-687
- 刘良,颜小品,王印,等. 2009. 应用物种敏感性分布评估多环芳烃对淡水生物的生态风险[J]. *生态毒理学报*, 4(5): 647-654
- Long E R, Field L J, MacDonald D D. 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines [J]. *Environ Toxicol Chem*, 17(4): 714-727
- Long E R, Macdonald D D, Smith S L, *et al.* 1995. Incidence of adverse biological effects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environ Manage*, 19 (1): 81-97
- 罗孝俊,陈社军,麦碧娟,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
- 马禄义,许学工,徐丽芬. 2011. 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)*, 47(5):893-900
- Ma Y G, Lei Y D, Xiao H, *et al.* 2010. Critical review and recommended values for the physical-chemical property data of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons at 25°C [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(2): 819-825
- MacDonald D D, Ingersoll C G, Berger T A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems [J]. *Arch Environ Con Tox*, 39(1): 20-31
- Maltby L, Blake N, Brock T C M, *et al.* 2005. Insecticide species sensitivity distributions: importance of test species selection and relevance to aquatic ecosystems [J]. *Environ Toxicol Chem*, 24(2): 379-388
- Maruya K A, Risebrough R W, Horne A J. 1996. Partitioning of polynuclear aromatic hydrocarbons between sediments from San Francisco Bay and their porewaters [J]. *Environ Sci Technol*, 30 (10): 2942-2947

- McCready S, Bircha G F, Longb E R, *et al.* 2006. Predictive abilities of numerical sediment quality guidelines in Sydney Harbour, Australia, and vicinity[J]. *Environ Int*, 32(5): 638-649
- Newman M C, Ownby D R, Mézin L C A, *et al.* 2000. Applying species-sensitivity distributions in ecological risk assessment: Assumptions of distribution type and sufficient numbers of species [J]. *Environ Toxicol Chem*, 19(2): 508-515
- Qiao M, Chen Y Y, Zhang Q H, *et al.* 2006. Identification of ah receptor agonists in sediment of Meiliang Bay, Taihu Lake, China [J]. *Environ Sci Technol*, 40(5): 1415-1419
- Qiao M, Huang S B, Wang Z J. 2008. Partitioning characteristics of PAHs between sediment and water in a shallow lake[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 8(2): 69-73
- 乔敏, 黄圣彪, 朱永官, 等. 2007. 太湖梅梁湾沉积物中多环芳烃的生态和健康风险[J]. *生态毒理学学报*, 2(4): 456-463
- Rogers H R. 2002. Assessment of PAH contamination in estuarine sediments using the equilibrium partitioning-toxic unit approach[J]. *Sci Total Environ*, 290(1/3): 139-155
- Salgot M, Huertas E, Weber S, *et al.* 2006. Wastewater reuse and risk: definition of key objectives[J]. *Desalination*, 187(1/3): 29-40
- Shao Q X. 2000. Estimation for hazardous concentrations based on noec toxicity data an alternative approach [J]. *Environmetrics*, 11(5): 583-595
- Solomon K, Giesy J, Jones P. 2000. Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment [J]. *Crop Prot*, 19(8/10): 649-655
- Solomon K R, Baker D B, Richards R P, *et al.* 1996. Ecological risk assessment of atrazine in north American surface waters[J]. *Environ Toxicol Chem*, 15(1): 31-76
- Stockwella D R B, Peterson A T. 2002. Effects of sample size on accuracy of species distribution models[J]. *Ecol Model*, 148(1): 1-13
- van Straalen N M. 2002. Threshold models for species sensitivity distributions applied to aquatic risk assessment for zinc[J]. *Environ Toxicol Phar*, 11(3/4): 167-172
- Vega M M, Urzelai A, Angulo E. 1999. Minimum data required for deriving soil quality criteria from invertebrate ecotoxicity experiments [J]. *Environ Toxicol Chem*, 18(6): 1304-1310
- Verdonck F A M, Janssen C R, Jaworska J, *et al.* 2003. Geo-referencing of probabilistic risk of new chemicals in rivers[J]. *Water Sci Technol*, 48(3): 39-46
- Wang B, Yu G, Huang J, *et al.* 2008. Development of species sensitivity distributions and estimation of HC<sub>5</sub> of organochlorine pesticides with five statistical approaches [J]. *Ecotoxicology*, 17(8): 716-724
- 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]. *J Hazard Mater*, 169(1/3): 460-465
- Wang X L, Tao S, Dawson R W, *et al.* 2002. Characterizing and comparing risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Tianjin wastewater-irrigated area[J]. *Environ Res*, 90(3): 201-206
- 王印, 王军军, 秦宁, 等. 2009. 应用物种敏感性分布评估 DDT 和林丹对淡水生物的生态风险[J]. *环境科学学报*, 29(11): 2407-2414
- Weinstein J E, Crawford K D, Garner T R, *et al.* 2010. Screening-level ecological and human health risk assessment of PAHs in stormwater detention pond sediments of coastal south Carolina, USA [J]. *J Hazard Mater*, 178(1/3): 906-916
- Wheeler J R, Grist E P M, Leung K M Y, *et al.* 2002. Species sensitivity distributions: data and model choice[J]. *Mar Pollut Bull*, 45(1/12): 192-202
- Wu B, Zhang R, Cheng S P, *et al.* 2011. Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic ecosystems[J]. *Ecotoxicology*, 20(5): 1124-1130
- 吴斌, 宋金明, 李学刚, 等. 2011. 一致性沉积物质量基准 (CBSQGs) 及其在近海沉积物环境质量评价中的应用 [J]. *环境化学*, 30(11): 1949-1956
- 许静, 任明忠, 杜国勇, 等. 2009. 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*, 30(11): 3269-3275
- Yang Y, Shi X, Wong P K, *et al.* 2006. An approach to assess ecological risk for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water from Tianjin[J]. *Journal of Environmental Science and Health (Part A)*, 41(8): 1463-1482
- 杨宇, 石璇, 徐福留, 等. 2004. 天津地区土壤中萘的生态风险分析 [J]. *环境科学*, 25(2): 115-118
- Yang Z F, Wang L L, Niu J F, *et al.* 2009. Pollution assessment and source identifications of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Yellow River Delta, a newly born wetland in China [J]. *Environ Monit Assess*, 158(1/4): 561-571
- 张应华, 刘志全, 李广贺, 等. 2007. 基于不确定性分析的健康环境风险评价[J]. *环境科学*, 28(7): 1409-1415
- 智昕, 牛军峰, 唐阵武, 等. 2008. 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*, 28(1): 168-173
- 周怀东, 赵健, 陆瑾, 等. 2008. 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]. *生态毒理学学报*, 3(3): 291-299