

水体和沉积物中毒害污染物的生态风险评价方法体系研究进展

赵建亮^{1,*}, 应光国^{1,*}, 魏东斌², 任明忠³

1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640
2. 中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085
3. 环境保护部华南环境科学研究所 国家环境二噁英监测中心华南分中心, 广州 510655

摘要: 人类活动导致大量毒害污染物进入水体和沉积物, 从而对水生生物产生诸多不利影响。开展毒害污染物的生态风险评价, 筛选高风险毒害污染物, 是毒害污染物风险管控和生态系统保护的基础。对美国 and 欧盟等发达国家和地区毒害污染物的生态风险评价方法进行了综述。水体和沉积物中毒害污染物风险评价的基本方法首先是采用预测或测定环境浓度 (PEC 或 MEC) 进行暴露评价, 用生态毒性的剂量-效应关系推导出的预测无影响浓度 (PNEC) 进行影响评价, 然后以风险商 (RQ) 进行风险表征。对于沉积物中缺乏毒性数据的有机毒害物则通过有机碳归一化沉积物/水分配系数将沉积物中污染物的浓度转化为孔隙水中的浓度, 采用水体评价方法进行评价; 对于沉积物中重金属的风险, 可采用风险评价码 (RAC) 或采用酸性可挥发性硫化物 (AVS) 和同步浸提重金属 (SEM) 差值法进行表征。据此, 提出我国开展流域水体和沉积物中毒害污染物的风险评价体系, 为我国毒害污染物的风险管控提供参考。

关键词: 毒害污染物; 生态风险评价; 水体和沉积物; PNEC

文章编号: 1673-5897(2011)6-577-12 **中图分类号:** X171.5; X820.4 **文献标识码:** A

Ecological Risk Assessment Methodology of Toxic Pollutants in Surface Water and Sediments: A Review

Zhao Jianliang¹, Ying Guangguo^{1,*}, Wei Dongbin², Ren Mingzhong³

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China
3. Southern Branch of National Environmental Monitoring Center for Dioxin, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environment Protection, Guangzhou 510655, China

Received 29 March 2011 **accepted** 11 August 2011

Abstract: Numerous toxic pollutants enter into water and sediments due to human activities, thus causing adverse effects on aquatic organisms. Hence, conducting ecological risk assessment of contaminants and screening high-risk contaminants are the basis of risk management of contaminants and ecosystem protection. In this paper, we reviewed the methodologies of ecological risk assessment for toxic pollutants in aquatic environment used in the United States,

收稿日期: 2011-03-29 **录用日期:** 2011-08-11

基金项目: 国家科技重大专项“水体污染控制与治理”专项“东江优控污染物动态控制管理技术体系研究与应用示范”课题 (No. 2008ZX07211-008; “流域水污染源风险管理技术研究”课题 (No. 2009ZX07528-001)

作者简介: 赵建亮 (1979-), 男, 博士, 研究方向为污染物化学与生态毒理学, E-mail: zhaojianliang@gig.ac.cn;

* **通讯作者** (Corresponding author), E-mail: guang-guo.ying@gig.ac.cn

European Union and other developed countries. Basic methodology of risk assessment for contaminants in surface water and sediments includes the following three processes: (a) Exposure assessment, which is carried out using predicted or measured environmental concentrations (PECs or MECs); (b) Impact assessment, which is performed using predicted no effect concentrations (PNECs) derived from aquatic toxicity data through dose-effect relationship; (c) Risk characterization, which is ranked by risk quotient (RQ) from the ratio of PEC (or MEC) to PNEC. However, for the pollutants lacking toxicity data in sediments, the risk assessment of the organic pollutants can be carried out using the aquatic risk assessment method after obtaining the concentration of the pollutants in pore water, which is calculated from the concentration in sediments according to the organic carbon-normalized sediment/water partition coefficient of the organic pollutant. And for the metal pollutants in sediments, the risk assessments can be characterized by risk assessment code (RAC) or by the subtraction method of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM). Based on the review, we proposed a risk assessment methodology for toxic pollutants in surface water and sediments in China, aiming to provide information for contamination risk management of China.

Keywords: toxic pollutants; ecological risk assessment; water and sediment; PNEC

人类的生产活动和消费需求导致人工合成化学品的种类和数量逐渐增多,一部分化学品在生产、运输和使用过程中直接或间接进入大气、土壤和水体等自然环境。据估计全球已合成的化学品超过千万种,而进入水环境的化学品数量达数十万种^[1]。人类活动往往也导致一些非目标污染物的产生,如煤、石油、木材和烟草燃烧产生的多环芳烃^[2],城市和工业垃圾焚烧产生的二噁英^[3]。此外,一些天然物质如雌激素和雄激素等,经城市生活污水和规模化养殖废水集中处理后,未被完全去除的污染物进入受纳环境^[4]。河流、湖泊和水库的水环境是最为重要的环境介质之一,也是水生生物的栖息地和人类的饮用水水源地。我国水体环境中已检测到重金属、多氯联苯、有机氯农药、多溴联苯醚、内分泌干扰物和药物与个人护理品等各类污染物^[5-10]。这些污染物对生活于其中的水生生物可能会造成诸多不利影响,如三致效应、遗传毒性、芳香烃受体效应和内分泌干扰效应等^[6,11-12]。为了表征水体中毒害污染物对水生生物的影响程度,需对毒害污染物进行生态风险评价。此外,由于污染物在水相和沉积物相的平衡分配作用,导致一些污染物在沉积物中积累,并在一定条件下“汇”入沉积物中的污染物重新释放到水体中,产生二次污染^[13-14],因而在评价水体生态风险的同时,有必要评价沉积物的生态风险。

生态风险评价是将人类活动对环境的影响用科学数据进行表征,并转化为风险概率,用以阐述人类活动对环境生物不利影响的可能性。生态风险评价的目的不是禁止人类在环境中活动,而是为人类活动提供指导,使风险管理者根据风险程度做出合理

的环境保护决策。美国环保局(USEPA)于1992年颁布了生态风险评价框架^[15],并于1998年推出了生态风险评价技术指南^[16]。欧盟则在前期指令的基础上,于2003年颁布了现有物质、新物质和生物农药的人体和环境风险评价技术指南^[17]。这些毒害污染物的风险评价技术在世界范围多个流域得到应用^[8-9,18-21],推导的毒害污染物生态风险阈值也往往是制定水质标准的基础^[22-23],对保护当地河流环境中的生物和生态系统起到了关键作用。而我国现行水体和沉积物环境质量标准多是参照发达国家的数据,可能不当或过当保护了我国水生生物及水生态环境。本文针对我国仍然缺乏以生态风险为基础的环境质量控制体系的现状,综述了发达国家开展的毒害污染物风险评价方法,提出我国水体和沉积物中毒害污染物生态风险评价的方法体系,为环境管理者进行毒害污染物的生态风险管控提供技术支持。

1 毒害污染物生态风险评价的基本原则

1.1 毒害污染物的水生生态毒理特征

毒害污染物进入水环境后,对水生生物表现出各种生态毒理效应。其效应终点有非专一性的致死性、生长抑制和导致繁殖能力异常等,还有相对专一性的遗传毒性、芳香烃受体效应和内分泌干扰效应等。生态毒理效应测试有活体和离体生物测试方法。污染物的致死性、生长抑制和导致繁殖力异常等效应采用活体生物测试方法测定,而污染物的遗传毒性、芳香烃受体效应和雌激素活性可采用离体生物测试方法。

由于生物物种之间敏感度的差异,同一毒害污

染物对不同营养级的生物所表现出的毒性大小往往不同。如重金属镉(Cd)对大型溞(*Daphnia magna*)的 LC_{50} (半致死浓度)值为 $3.6 \sim 355 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,对端足类动物(*Crangonyx pseudogracilis*)的 LC_{50} 值为 $1700 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,对虹鳟鱼(*Oncorhynchus mykiss*)的 LC_{50} 值为 $0.4 \sim 30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3],说明在这几种物种中,虹鳟鱼对Cd最为敏感。有机磷农药乐果(dimethoate)对绿藻的 96 h-EC_{50} (半效应浓度)为 $282000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,对大型溞 48 h-EC_{50} 为 $160 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,而对斑马鱼(*Danio rerio*)的 96 h-EC_{50} 为 $6.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[4],敏感度相差数万倍。

另外,对于不同的毒性效应终点,所得到的毒性数据差别往往也很大。以搜集整理的天然激素雌二醇(E2)对日本青鳉(*Oryzias latipes*)的毒性效应数据为例^[5],以日本青鳉体长变化为效应终点的 $LOEC$ (最低观测效应浓度)为 $1000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,以日本青鳉产卵率为效应终点的 $LOEC$ 为 $463 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,以F1代性别比率为效应终点的 $LOEC$ 为 $8.66 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,而以生物标志物卵黄蛋白原(VTG)诱导效应为终点的 $LOEC$ 为 $0.94 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用常规方法研究斑马鱼(*Danio rerio*)胚胎暴露于消炎药双氯芬酸(diclofenac)得出的 LC_{50} 为 $480 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6],而采用组织形态学和细胞形态学方法观察到双氯芬酸在 $1 \sim 5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 下即引起虹鳟鱼的肝肾组织及细胞形态的变化, $LOEC$ 为 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[7]。可见,不同生物对同一毒害污染物的敏感度或同一毒害污染物对不同生物的生态毒性差异很大。因此通过毒害污染物的生态风险评价,确定受影响的生物,能够为水质标准的制定、水生生物和生态系统健康的保护提供依据。

1.2 毒害污染物生态风险评价的一般原则

生态风险评价过程包括危害识别、暴露评价和影响评价^[8]。危害识别即分析污染物对生物潜在的不利影响。暴露评价是预测和测定污染物的暴露浓度。影响评价是对污染物的剂量-效应关系的评价。生态风险评价的主要工作体现在暴露评价和影响评价相结合的风险表征过程。水体和沉积物中毒害污染物的生态风险评价一般按照图1所示流程进行^[8],首先确定水体和沉积物中污染物的暴露水平,然后根据文献资料中报道的污染物的生态毒性数据,得到预测无影响浓度(predicted no effect concentrations, PNECs),通过环境中监测或预测的污染物暴露水平与PNECs比较,根据风险等级划分标准表征风险高低,确定受影响的生物。根据取得风险表征结果,对污染物进行风险管理。风险管理一般

包括风险分类(不可接受的风险($\geq \text{PNEC}$)、需要降低的风险($1\% \text{ PNEC} \sim \text{PNEC}$)和可忽略的风险($<1\% \text{ PNEC}$))、风险效益分析、风险降低措施和环境监测审查。由于风险评价过程有许多不确定性,因此需要不断更新数据,进行验证再评价。

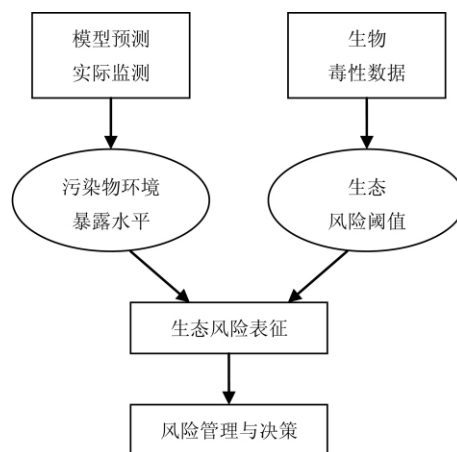


图1 毒害污染物的生态风险评价流程

Fig. 1 Ecological risk assessment procedures of toxic pollutants

2 污染物环境暴露评价

毒害污染物的暴露评价一般有2种途径:一种是根据使用量推算环境浓度,此浓度一般以预测环境浓度(predicted environmental concentration, PEC)表示;另一种是采用定点采样,仪器分析测定浓度,此浓度一般以测定环境浓度(measured environmental concentration, MEC)表示。

2.1 PEC

欧盟在风险评价技术指南^[9]中对污染物在水体和沉积物中PEC的推导过程进行了详细描述。对于化学品带来的点源污染,可通过化学品的年使用量,排放到污水处理厂的浓度,污水处理厂的出水浓度,最后根据污水排放稀释因子、分配系数、生物降解作用和沉淀悬浮作用预测其在水体和沉积物中的浓度,污染物在污水处理厂及接纳环境的迁移过程如图2所示^[10]。

水体中污染物PEC的推导公式由式1~4组成:

$$C_{\text{进水}} = 10^9 \times \frac{f \times P_{\text{年使用量}}}{V} \quad (1)$$

这里, $C_{\text{进水}}$ 为污染物在污水处理厂进水中的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $P_{\text{年使用量}}$ 为本地区化学品的年使用量($\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$); V 为本地区污水处理厂年污水处理能力

($L \cdot a^{-1}$); f 为排放比率因子,即化学品经使用后排放到污水处理厂的比率。欧盟风险评价技术指南^[17]通过极为复杂的过程推导排放比例,这里并作排放比率因子 f 。

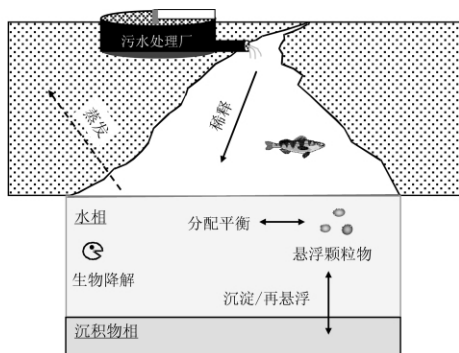


图2 污染物在污水处理厂及受纳水体的迁移过程

Fig. 2 Migration of pollutants in sewage treatment plant and receiving water

$$C_{出水} = C_{进水} \times (1 - F_{stp}) \quad (2)$$

这里, $C_{出水}$ 为污染物在污水处理厂出水中的浓度($mg \cdot L^{-1}$); F_{stp} 为污染物在污水处理厂的去除效率,一般通过调查本地区污水处理厂对污染物的去除率之后取平均值。

$$C_{地表水} = \frac{C_{出水}}{(1 + f_{OC, 悬浮颗粒物} \times K_{OC} \times S_{悬浮颗粒物} \times 10^{-6}) \times D} \quad (3)$$

这里, $C_{地表水}$ 为污染物在受纳水体中的浓度($mg \cdot L^{-1}$); D 为稀释比率,即污水处理厂出水流量与受纳水体流量(一般为河流流量)之间的比率; $f_{OC, 悬浮颗粒物}$ 为悬浮颗粒物的有机碳含量($\% (m/m)$),一般取值 10%; K_{OC} 为污染物的有机碳归一化沉积物/水分配系数($L \cdot kg^{-1}$); $S_{悬浮颗粒物}$ 为悬浮颗粒物在河水中的含量($mg \cdot L^{-1}$)。若河水中 $S_{悬浮颗粒物}$ 值很低或(和) 污染物 K_{OC} 值很小,则此项可以忽略。

$$PEC_{地表水} = (1 - f_d - f_i) \times C_{地表水} + PEC_{面源} \quad (4)$$

$PEC_{地表水}$ 为地表水中污染物的预测浓度($mg \cdot L^{-1}$); f_d 为生物和非生物降解率; f_i 为迁移过程中的转化率; $PEC_{面源}$ 为地表水中污染物经面源污染输入的预测浓度($mg \cdot L^{-1}$)。若忽略污染物在地表水中的生物和非生物降解、迁移和转化过程,以及面源污染的影响,则推导的污染物在受纳水体中的浓度 $C_{地表水}$ 即为 $PEC_{地表水}$ 。

对于沉积物,若假定其来自于悬浮颗粒的沉淀

作用,且不考虑降解等其他因素,则本地沉积物中污染物的 PEC 可通过式(5)计算。

$$PEC_{沉积物} = f_{OC, 悬浮颗粒物} \times K_{OC} \times PEC_{地表水} \quad (5)$$

这里, $PEC_{沉积物}$ 为本地沉积物中污染物的预测浓度($mg \cdot kg^{-1}$); $f_{OC, 悬浮颗粒物}$ 及 K_{OC} 同公式(3)。

可以看出,水体和沉积物中污染物浓度的预测是一个非常复杂的过程。目前研究人员建立了多种基于 GIS(地理信息系统)的模型预测流域水环境中污染物的浓度。如欧盟地区建立的 GREAT-ER 模型^[28],可以预测欧洲地区主要河流地表水和沉积物中的污染物浓度。 PEC 的推导过程还需要大量的数据支持,欧盟和美国在这方面已做了大量的工作,具有完善的化学品使用情况登记、河流流域状况、污水处理厂分布、污水处理能力和本地人口数量等数据,并已建立了各个地区的资料数据库,对大部分污染物在污水处理厂的去除率 F_{stp} 、污水处理厂排放稀释因子 D 等参数有较详细的规定。即便如此,一些 PEC 的推导结果往往仍与实际测定环境浓度 MEC 有较大的差别^[29]。对于一些污染物如农药和多环芳烃等,同时来自点源和面源污染,需要根据各种污染源的排放量,采用多介质模型对污染物的环境浓度进行预测^[30],需考虑多种因素,因此 PEC 的推导过程难度很大。对于一些药物和雌激素物质,其排放过程又牵涉到在人体或生物体内的代谢^[31-32],预测过程更为复杂,而这些模型仍需要大量的 MEC 数据进行检验和校正^[29]。

2.2 MEC

在我国,目前虽然建立了化学品登记制度,但是化学品登记数量仍然有限,普遍缺乏流域尺度上化学品的使用量资料,关于各地污水处理厂的污水处理能力的资料也非常匮乏。因而,在预测本地毒害污染物的 PEC 时往往参考国外的各种数据和模型,导致结果与实际偏差较大。在这种情况下,采用 MEC 进行污染物风险评价是比较可行的。近 10 年来,国内研究人员对我国各个流域进行了毒害污染物的大量监测工作,包括多环芳烃、多氯联苯、有机氯农药等持久性有机污染物^[33-34]、内分泌干扰物^[25,37-38]、药物与个人护理品^[8-10,39-40]等,这些研究已经为开展我国流域风险评价提供了大量基础数据。

2.3 污染物混合存在

水体中的污染物往往以混合形式存在,其中一些污染物会对生物产生不同程度的联合毒性,如加和作用、独立作用、协同作用和拮抗作用等^[41]。毒

性作用位点和作用机制相同的污染物通常符合浓度加合(concentration addition, CA) 模型^[41-42], 即认为非相互作用的化合物仅存在毒性的差别, 总毒性效力为单个化合物效力的加合。毒性作用机制相异的污染物往往以独立作用(independent action, IA) 模型来描述^[41-42], 即认为非相互作用的化合物具有效应加合作用(response addition)。用以描述协同和拮抗作用的模型还比较少, 一般认为混合效应大于加和效应的为协同作用, 混合效应小于加和效应的为拮抗作用^[41-42]。

专一性的毒理效应因作用位点和作用机制相同, 符合加合作用模型, 因而在评价同类效应的毒害污染物生态风险时, 可采用归一化的毒性当量浓度来评估同类效应的整体风险, 其中芳香烃受体效应和雌激素受体效应是近年来最为关注的毒理效应。

具有多个苯环的污染物往往具有诱导芳香烃受体的效应, 通常以 EROD 酶(7-乙氧基-3-异吩噻唑酮-脱乙基酶) 的活性来表征。多氯二苯并-*p*-二噁英(PCDDs) 和多氯二苯并呋喃(PCDFs), 即二噁英类物质, 为此类活性最强的物质。在进行整体毒性评估时, 往往将它们转化为毒性最强的单体 2,3,7,8-TCDD(2,3,7,8-四氯二苯并二噁英) 的毒性当量浓度(TEQ), 为此引入毒性当量因子(TEF) 的概念, 即 TEF 为某 PCDDs/PCDFs 的毒性与 2,3,7,8-TCDD 的毒性相比得到的系数。对于水生态毒性来说, 可采用世界卫生组织(WHO) 推荐的鱼的 TEF 值^[43], 如表 1

所示。此外, 多环芳烃和多氯联苯也具有弱的芳香烃受体效应^[43-45], 其推荐使用的 TEF 值如表 1 所示。

近年来, 环境中雌激素等环境激素效应备受关注^[46]。研究表明, 具有雌激素活性的外源性化合物和天然雌激素物质的雌激素效应具有效应加合作用^[47]。环境中具有较强活性的雌激素物质有外源化合物壬基酚(4-NP) 及其聚氧乙烯醚(NPE)、辛基酚(4-t-OP) 及其聚氧乙烯醚(OPE)、双酚 A 和邻苯二甲酸酯类(PAEs)、合成激素炔雌醇(EE2) 和己烯雌酚(DES), 以及天然雌激素雌酮(E1) 和雌二醇(E2) 等。采用体外重组雌激素受体基因的酵母菌对其进行筛选^[25,48], 得到各个雌激素物质相对于天然激素 E2 雌激素活性当量因子(EEf), 如表 2 所示。

3 生态毒理效应评价

3.1 生态毒性数据的搜集和整理

在评估毒害污染物的生态毒理效应之前, 首先需要进行毒性数据的搜集和整理。毒性数据一般来源于文献报道、各类污染物报告和数据库, 其中, 美国环保局建立的 ECOTOX 数据库^[49]、国际农药行动联盟建立的 PAN 农药数据库^[50] 等为较常用的数据库, 然而这些数据库中查找出的毒性数据需进行原始文献溯源, 并逐个检验后方可使用。

Klimisch 等^[51] 将生态毒性数据按可靠性(reliability)、相关性(relevance) 和适当性(adequacy) 分为 4 个等级: 第 1 级(Code 1) 为完全可靠的数据, 指文献或报

表 1 芳香烃受体效应的毒性当量因子(TEFs)

Table 1 Toxic equivalent factors (TEFs) for aryl hydrocarbon receptor

同系物	TEF	同系物	TEF	同系物	TEF
PCDDs ^a		PCDFs (续) ^a		PCBs ^a	
1,2,3,7,8-PentaCDD	1	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0.1	3,4,4',5-TetraCB (81)	5×10^{-4}
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0.5	2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0.1	3,3',4,4'-TetraCB (77)	1×10^{-4}
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0.01	1,2,3,4,6,7,8-HepaCDF	0.01	3,3',4,4',5-PentaCB (126)	5×10^{-3}
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0.01	1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.01	3,3',4,4',5,5-HexaCB (169)	5×10^{-5}
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	1×10^{-3}	OctaCDF	$< 1 \times 10^{-4}$	2,3,3',4,4-PentaCB (105)	$< 5 \times 10^{-6}$
OctaCDD	$< 1 \times 10^{-4}$	PAHs ^b		2,3,4,4',5-PentaCB (114)	$< 5 \times 10^{-6}$
PCDFs ^a		苯并 [k] 荧蒽	1.1×10^{-4}	2,3,4,4',5-PentaCB (118)	$< 5 \times 10^{-6}$
2,3,7,8-TetraCDF	0.05	茚并 [1,2,3-cd] 芘	3.0×10^{-5}	2,3,4,4',5-PentaCB (123)	$< 5 \times 10^{-6}$
1,2,3,7,8-PentaCDF	0.05	苯并 [a] 芘	3.9×10^{-6}	2,3,3',4,4',5-HexaCB (156)	$< 5 \times 10^{-6}$
2,3,4,7,8-PentaCDF	0.5	苯并 [k] 荧蒽	2.8×10^{-6}	2,3,3',4,4',5-HexaCB (157)	$< 5 \times 10^{-6}$
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0.1	屈	1.5×10^{-6}	2,3,4,4',5,5-HexaCB (167)	$< 5 \times 10^{-6}$
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0.1			2,3,3',4,4',5,5-HeptaCB (189)	$< 5 \times 10^{-6}$

注: PCDDs 为多氯二苯并-*p*-二噁英; PCDFs 为多氯二苯并呋喃; PAHs 为多环芳烃; PCBs 为多氯联苯; a, 数据来自文献 [43]; b, 数据来自文献 [45]。

表2 一些化合物的雌激素活性当量因子(EEFs)

Table 2 Estrogenic equivalent factors (EEFs) for some compounds

化合物	EEF ^a	化合物	EEF ^b
辛基酚(4-t-OP)	9.3×10^{-4}	辛基酚聚氧乙烯醚(OPE)	4×10^{-6}
壬基酚(4-NP)	6.3×10^{-4}	壬基酚聚氧乙烯醚(NPE)	4×10^{-6}
双酚A(BPA)	1.1×10^{-4}	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	1×10^{-6}
雌酮(E1)	0.3	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	5×10^{-7}
己烯雌酚(DES)	0.83	邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)	1×10^{-7}
雌二醇(E2)	1.0	邻苯二甲酸丁基苯基酯(BBP)	1×10^{-6}
炔雌醇(EE2)	2.2		

注: a, 此列数据来自文献 [25]; b, 此列数据来自文献 [48]。

告中的研究数据是完全按照或基本按照有效准则或国际上广泛接受的测试准则得到的,特别是按照 GLP(良好实验室规范)得到的数据;第2级(Code 2)为限制性可靠数据,是指实验方法没有完全按照标准的测试准则进行,但是测试方法和体系具有科学性,能够被接受;第3级(Code 3)是指所使用的测试方法与标准方法或人们普遍认可的方法相违背,如测试底物相互干扰,测试物种使用不恰当,记录不充分,测试结果不能令人信服;第4级(Code 4)为完全不可靠数据,是指文献不能提供详细的实验细节,实验结果仅仅在摘要或二次文献(书、综述等)中描述。标准方法通常是指国际组织或团体如 OECD(国际经合组织)、ISO(国际标准组织)推荐使用的标准方法,以及美国环保局或欧盟等的标准方法,并按照 GLP 规定进行实验。通常情况下,选择 Code 1 和 Code 2 级别的数据进行生态风险评价。

对于搜集和整理的生态毒性数据,应按照污染物种类建立毒害污染物数据库,每一条数据应包括:测试物种(test species)、测试终点(test endpoint)、测试时段(duration)、测试效应(test effect)(半致死效应浓度(L(E) C_{50} 、无观察效应浓度(no observed effect concentration, NOEC)和最低观察效应浓度(lowest observed effect concentration, LOEC)等)、参考文献以及 Klimisch code(可靠性指数) [52]。其中,数据中给出的受试生物应该尽可能为本地水体中存在的生物物种。

毒害污染物的生态毒性数据多数为水体生物(浮游生物)的数据,有关沉积物中污染物的毒性数据相对较少。沉积物中存在的污染物可影响底栖生物,美国环保局提供了一套水体沉积物生物毒性测试方法,常用底栖生物(端足类 *Hyalella azteca* 和摇蚊 *Chironomus tentans*) 的 10~28 d 的毒性测试所得

数据 [53]。澳大利亚联邦科学与工业研究组织(CSIRO)开发了一整套水体沉积物毒性测试方法体系,受试生物包括发光菌、藻类、端足类、双壳类和多毛纲 [54]。近年还有学者利用固定微藻和斑马鱼胚胎测试方法研究水体与沉积物毒性 [55-56]。在考虑沉积物理化性质的基础上,相平衡分配模型常被用来计算污染物的暴露浓度。然而沉积物是高度非均质的环境介质,野外暴露与生物有效性可能与实验室结果有较大差异,因此评价沉积物中污染物的生物毒性要谨慎。

3.2 PNEC 的推导

毒害污染物毒性数据的多寡决定了 PNEC 的推导方法,也是影响 PNEC 准确性的最重要因素之一。欧盟风险评价技术指南 [17] 采用评价因子(assessment factor, AF)法来推导 PNEC,表3给出了评价因子的选取原则。对于第1种情况,PNEC 为最小 L(E) C_{50} 与相应 AF 的比值。对于第2至第4种情况,PNEC 为最小 NOEC 与相应 AF 的比值。

表3 推导预测无效应浓度(PNEC)所用的评价因子(AF)的取值

Table 3 Values of assessment factor (AF) for derivation of predicted no effect concentrations (PNEC)

序号	现有毒性数据情况	AF
1	3个营养级(鱼、溞和藻)中至少1种生物的急性 L(E) C_{50} 数据	1 000
2	1种生物(鱼或溞)的慢性 NOEC 数据	100
3	代表2个营养级的2种生物(一般为鱼、溞和藻中任意2种)的慢性 NOEC 数据	50
4	至少代表3个营养级的3种生物(一般为鱼、溞和藻)的慢性 NOEC 数据	10
5	3门8科的慢性 NOEC 数据,采用物种敏感度分布曲线(SSD)法	5~1
6	野外毒性数据或生态系统模拟	视具体情况而定

注: L(E) C_{50} 为半致死(效应)浓度; NOEC 为无观察效应浓度。

若慢性毒性数据量满足3门8科的要求,且大于10个 NOEC 数据,则可采用物种敏感度分布曲线(SSD)法进行生态风险评价。使用 SSD 法时,要求的最小物种数如下:

- 1) 1种鱼(如鲑鱼、鲈鱼、蓝鳃太阳鱼、鲶鱼或斑马鱼);
- 2) 脊索动物门另一科的物种(如鱼、两栖动物);
- 3) 1种甲壳纲动物(如枝角类、桡足类、介形类、

等脚类或端足目动物以及虾);

4) 1 种昆虫(如蚜虫、蜻蜓、蚊子和蠓的幼虫);

5) 节肢动物门或脊索动物门以外的另一科(如轮虫、环节动物和软体动物等);

6) 其他未使用过的任一昆虫或任一其他门的生物;

7) 藻;

8) 高等植物(主要为水生植物,如浮萍)。

对于 SSD 数据的选择,首先应该根据所评估区域水体的参数(硬度、pH、温度和有机质含量等),选取适合本地区的生物测试物种所得到的毒性数据,并评估数据的准确性。对于同一物种,应选择最灵敏的测试终点,对于来自不同文献的同一物种同一测试终点的的结果,则应该注意检查数据的差别及其产生差别的原因,去掉不合理数据,然后取剩余数据的几何平均值作为计算用数据。

以污染物慢性毒性数据为横坐标,以效应累积概率为纵坐标,得到 SSD 曲线。通常采用 Log-normal 或 Log-logistic 模型^[57-58]进行 SSD 曲线拟合,然后以 K-S 检验(Kolmogorov-Smirnov test)或采用 A-D 拟合优度检验(Anderson-Darling goodness of fit test)判断其合理性。最终采用 SSD 曲线 5% 概率所对应的浓度(HC_5 值)除以 AF 来推导 PNEC,并取与该浓度相关联的 50% 置信区间(c. i.),如公式(6)所示。该 PNEC 值意味着污染物浓度低于此浓度时,有 50% 的可能性可以保护 95% 以上的生物免受毒害污染物的不利效应影响。

$$PNEC = \frac{5\% SSD(50\% c. i.)}{AF} \quad (6)$$

4 生态风险表征

4.1 水体中毒害污染物的生态风险表征方法

风险表征是基于污染物环境暴露评价与生态毒理效应评价进行的。可用污染物暴露浓度概率分布累积曲线与毒性分布累积曲线进行风险概率分析,计算高风险概率^[59]。作为第 1 级生态风险评价,风险商(RQ)法是表征生态风险程度的最常用方法,RQ 为 PEC 或 MEC 与 PNEC 的比值。PNEC 是表征污染物对环境中的生物无影响的浓度阈值,若 $RQ \geq 1$ 则表明污染物对水环境中的生物存在高风险,若 $RQ < 1$ 则表明污染物的生态风险低^[60]。

对于水体中同时存在的污染物,美国环保局^[61]将具有相同作用机制的符合浓度加合模型的混合物以危害指数(hazard index, HI)表征其风险,如公

式(7):

$$HI = \sum_{i=1}^n \frac{EL_i}{AL_i} \quad (7)$$

这里, EL_i 为组分 i 的暴露水平, AL_i 为组分 i 的环境可接受水平。若暴露水平以 MEC 表征,环境可接受水平以 PNEC 表征,则 EL_i/AL_i 值即为组分 i 的风险商,混合风险商即为单个组分风险商之和,那么可根据混合风险商的大小表征其风险^[61]。此外,若专一效应的混合物预先转变为参照物的 TEQ,则混合风险以参照物的 RQ(参照物的毒性当量浓度与其 PNEC 值的比值)来表征。

若水体中的污染物为不同作用机制的混合物,则整体效应符合独立作用模型^[61],混合效应的计算公式(8):

$$E(C_{Mix}) = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - E(C_i)) \quad (8)$$

这里, $E(C_{Mix})$ 为混合物在各组分加合浓度下的效应, $E(C_i)$ 为组分 i 在浓度 C_i 下的效应。若按照风险评价“最坏情况(worst case scenario)”原则^[61],取所有组分中最小 PNEC 作为环境可接受水平,则混合物的 RQ 即为 $E(C_{Mix})$ 与最小 PNEC 的比值。

4.2 沉积物中毒害污染物的生态风险表征方法

4.2.1 沉积物中有机物的生态风险表征

沉积物中污染物的风险评价方法与水体风险评价类似,通过毒害污染物在沉积物中的生态毒性数据,依照评价因子方法推导沉积物中的 PNEC,然后求出 RQ 表征毒害污染物的风险高低。

然而对于大部分有机毒害污染物来说,目前在沉积物中的毒性数据还比较匮乏,不同地区沉积物的性质(如有机碳含量)差异很大,导致沉积物中风险评价具有一定的困难。并且,环境样品有机污染物常采用有机溶解萃取和化学分析手段分析得到污染物的浓度,没有考虑到污染物在沉积物中的生物有效性,但是溶解萃取的有机物并不一定能够完全被生物利用。因环境中有机污染物在沉积物与水相之间存在平衡作用,因而可通过平衡分配系数将沉积物中污染物的浓度转化为孔隙水中的浓度,那么污染物在孔隙水中的浓度即可采用水体的 PNEC 值进行生态风险评价。孔隙水中污染物的浓度可按照公式(9)推导^[62]:

$$C_{孔隙水} = \frac{C_{沉积物}}{f_{OC, 沉积物} \times K_{OC}} \quad (9)$$

这里, $C_{孔隙水}$ 为污染物在孔隙水中的浓度($mg \cdot L^{-1}$); $C_{沉积物}$ 为污染物在沉积物中的浓度

($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); K_{OC} 为污染物的有机碳归一化沉积物/水分配系数($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$); $f_{\text{OC}, \text{沉积物}}$ 为沉积物的有机碳含量($\% (m/m)$)。

4.2.2 沉积物中重金属的生态风险表征

重金属的生物毒性和生态效应与其赋存形态密切相关,因此在进行潜在的生态风险评价时,需要考虑其赋存形态的影响。沉积物中重金属的赋存形态有可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态,以及存在于晶格矿物中的残渣态等。可交换态及碳酸盐结合态存在的重金属,由于其键合微弱,易与上层水体相互交换,因而具有快速生物可利用性,常用于生态风险评价^[64]。风险评价码(risk assessment code, RAC)方法是常用的沉积物中重金属的风险表征手段,以碳酸盐结合态和离子可交换态的重金属占重金属总量的质量百分数来表征,1%为无风险,1%~10%为低风险,11%~30%为中等风险,31%~50%为高风险,>50%为非常高风险。在武汉墨水湖的沉积物中发现Zn的RAC超过50%,为非常高风险^[61],在河北滦河一些采样点的沉积物中发现Cd的RAC也超过50%^[62]。采用RAC评价沉积物中重金属风险,可反映重金属赋存形态的生物有效性,但是采用RAC进行风险评价还应考虑重金属的总质量,若金属总质量很低,即使RAC很高,也不宜判定为高风险^[63]。

酸性可挥发性硫化物(acid volatile sulfide, AVS)对沉积物中重金属的生物有效性具有较强影响,也是沉积物中重金属风险表征的重要手段。Di Toro等^[63]于1990年首次报道水体和沉积物中AVS对Cd的生物有效性具有强烈的影响。AVS能够与Cd结合形成不溶性硫化物,而不溶性硫化物不能被生物所利用。随后研究还发现过渡金属元素,特别是二价重金属Cu、Ni、Pb和Zn等都具有类似效应^[64-65]。在某些情况下,一价Ag离子也可与 S^{2-} 作用,形成不溶性 Ag_2S ^[66],因而将沉积物中与之对应的重金属称作同步浸提金属(simultaneously extracted metals, SEM),一般采用SEM的浓度为Cd、Cu、Ni、Pb、Zn和 $1/2\text{Ag}$ 的物质的量浓度之和。早期采用SEM/AVS比率来预测重金属的生态风险^[64],若 $\text{SEM}/\text{AVS} \leq 1$,则表示AVS能够完全结合同步浸提重金属,则重金属不可能表现出生态毒性,也就不会产生生态风险。后来研究发现以SEM与AVS差值表征沉积物中重金属的生态风险则更为合适^[67],当 $\text{SEM} - \text{AVS} \leq 0$ 时,表示AVS能够完全结合同步浸

提重金属,则重金属不可能具有生态毒性,这与 $\text{SEM}/\text{AVS} \leq 1$ 的结果一致,但是用“SEM-AVS”不会出现当AVS数值较小时比率过大的情况,并且采用“SEM-AVS”表示还能够与有机碳(OC)一起用以表征有机碳和毒性的关系。若考虑到有机碳的影响,则 $(\text{SEM} - \text{AVS})/f_{\text{OC}} < 130 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{OC}}^{-1}$ 时为低生态风险;当 $130 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{OC}}^{-1} < (\text{SEM} - \text{AVS})/f_{\text{OC}} < 3000 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{OC}}^{-1}$ 时为中等生态风险,当 $(\text{SEM} - \text{AVS})/f_{\text{OC}} \geq 3000 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{OC}}^{-1}$ 时为高风险^[68]。若不考虑有机碳的影响,当 $\text{SEM} - \text{AVS} \leq 0$ 时表示重金属不会引起生态风险。不过在某些情况下,当 $\text{SEM} - \text{AVS} > 0$ 时,重金属也并不一定引起生态风险,这可能由于其他结合相也耦合了部分重金属。以底栖模式生物甲壳动物(amphipods, *Hyalella azteca*)进行毒性测试,发现当 $\text{SEM} - \text{AVS} > 5$ 时,则有80%~90%的沉积物具有毒性,因此USEPA^[69]将 $\text{SEM} - \text{AVS} > 5$ 作为重金属引起沉积物生态风险的阈值。可以看到,沉积物中重金属的风险受到较多因素的影响,因此在进行沉积物中重金属的生态风险评价时,应结合多种方法的表征结果进行综合考虑。

5 我国水体和沉积物中毒害污染物的生态风险评价体系

风险商法是以化学和生态毒理学为基础的风险评价方法,具有可操作性强和结论明确的特点,在化学品的生态风险评价过程中应用广泛^[8-9,70]。而完整的生态系统还包括生物和物理指标,风险商法没有考虑这些指标的影响,因此很多学者建议采用生态完整性指标进行生态风险评价,然而生态完整性评价方法还不成熟,评价指标尚未统一,在实际操作中难以应用^[71]。

在我国,现阶段有关化学品管理制度还不完善,河流流域基础数据仍很匮乏。在这种情况下,通过监测环境浓度MEC与生态风险阈值PNEC计算风险商,根据风险商表征毒害污染物的生态风险高低,是进行毒害污染物第1级风险评价最为可行的方法。通过风险商划分流域水体和沉积物中毒害污染物的高风险区域,再结合毒害污染物的暴露水平,检出频率等指标,可作为流域水环境中优控毒害污染物筛选的依据,并作为环境决策者进行风险管控的基础。据此,提出我国水体和沉积物中毒害污染物生态风险评价体系的标准流程,如图3所示。

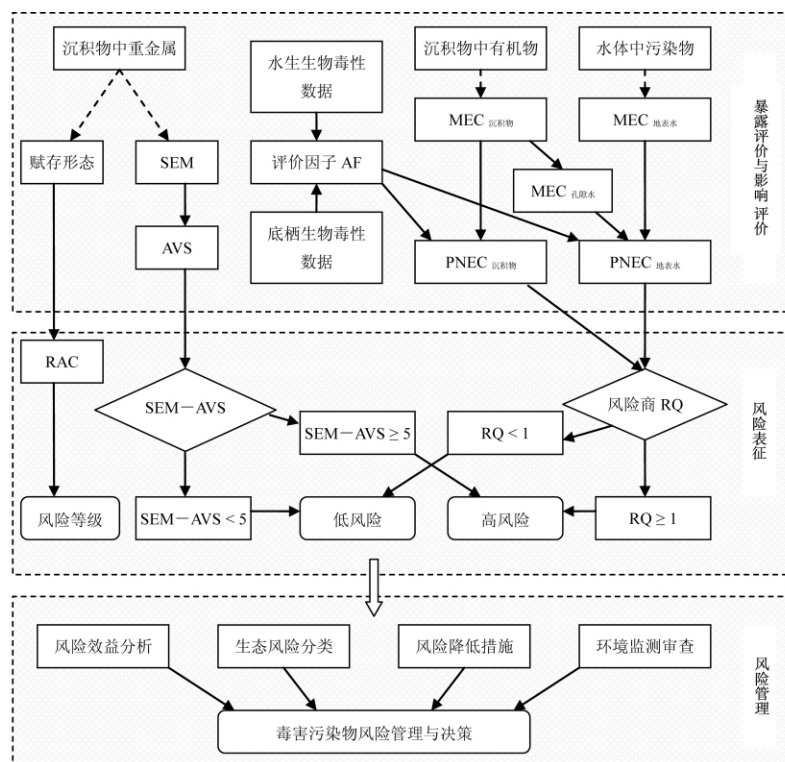


图3 我国水体和沉积物中毒害污染物的生态风险评价体系

注: RAC 为风险评价码; SEM 为同步浸提重金属; AVS 为酸可挥发性硫。

Fig. 3 Ecological risk assessment processes of toxic pollutants in river water and sediment in China

6 展望

随着我国经济快速发展,我国流域水体和沉积物已经或正在遭受各类化学品的严重污染,因此需要开展流域水体和沉积物中毒害污染物的生态风险评价,筛选高风险的毒害污染物,进行生态风险为基础的毒害污染物管控,达到保护河流水生生物和生态系统健康的目的,为此我国需在多个方面加强生态风险评价体系建设:

(1) 积累各种毒害污染物对我国本地生物物种的生态毒性数据,建立我国毒害污染物的生态毒性数据库,为生态风险评价提供基础毒性数据支持;

(2) 开展流域尺度的化学品使用量和排放量的调查,建立化学品使用量数据库;开展流域和污水处理厂基本资料的搜集,包括人口数据、河流流量、污水处理厂分布情况、污水处理率和排放量,以及污染物在污水处理厂的去除率等资料,建立基本资料数据库;

(3) 进行流域尺度水体和沉积物中毒害污染物的生态风险评价,筛选高风险的毒害污染物,实行以生态健康为基础的毒害污染物风险管控策略。

通讯作者简介:应光国(1964—),男,博士,研究员,博士生导师,主要研究方向为污染物化学和生态毒理学。在国内外学术刊物上发表论文70余篇,其中,8篇被评为相关国际刊物 Most-downloaded Articles 或 Top 25 论文,4篇SCI论文被美国信息科学研究所(ISI)列为国际上该领域 Top 1% 论文,单篇引用最高达320多次;并入选ISI基本科学指数(essential science indicator)环境和生态领域高引用率科学家目录。

参考文献:

- [1] 王雪梅,刘静玲,马牧源,等. 流域水生态风险评价及管理对策[J]. 环境科学学报, 2010, 30(2): 237-245
Wang X M, Liu J L, Ma M Y, et al. Aquatic ecological risk assessment and management strategies in a watershed: An overview [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(2): 237-245 (in Chinese)
- [2] 师荣光,周启星,蔡彦明,等. 天津郊区土-水界面污染流多环芳烃的污染特征及来源解析[J]. 环境科学学报, 2010, 30(4): 874-881
Shi R G, Zhou Q X, Cai Y M, et al. Contamination characteristics and source analyses of PAHs in contaminated flows from soil-water interfaces of Tianjin suburban areas, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(4): 874-881 (in Chinese)
- [3] 李海英,张书廷,赵新华. 城市生活垃圾焚烧产物中二

- 噁英检测方法 [J]. 燃料化学学报, 2005, 33(3): 379–384
- Li H Y, Zhang S T, Zhao X H. Detection methods of dioxins emitted from municipal solid waste incinerator [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(3): 379–384 (in Chinese)
- [4] Ying G G, Kookana R S, Ru Y J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment [J]. Environment International, 2002, 28(6): 545–551
- [5] Zhou R B, Zhu L Z, Yang K, et al. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(1): 68–75
- [6] Wang Y W, Li X M, Li A, et al. Effect of municipal sewage treatment plant effluent on bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the recipient water [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(17): 6026–6032
- [7] 吴兴让, 尹平河, 赵玲, 等. 珠江广州段微表层和次表层水中重金属分布与风险的初步评价 [J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 2010, 31(1): 84–88
- Wu X R, Yin P H, Zhao L, et al. Health risk assessment of heavy metals in the water of surface and subsurface microlayers from Guangzhou section of Pearl River [J]. Journal of Jinan University: Natural Science, 2010, 31(1): 84–88 (in Chinese)
- [8] Zhao J L, Ying G G, Liu Y S, et al. Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: From source to the receiving environment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1–3): 215–222
- [9] Zhao J L, Ying G G, Liu Y S, et al. Occurrence and a screening-level risk assessment of human pharmaceuticals in the Pearl River system, South China [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(6): 1377–1384
- [10] Yang J F, Ying G G, Zhao J L, et al. Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl Rivers using RRLC-MS/MS [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(16): 3424–3432
- [11] 魏东斌, 翟丽华, 董春宏, 等. 取代苯化合物对发光菌急性毒性的测定及预测 [J]. 环境科学, 2002, 23(S1): 1–5
- Wei D B, Zhai L H, Dong C H, et al. Determination and prediction of acute toxicity of substituted benzenes to *Photobacterium phosphoreum* [J]. Environmental Science, 2002, 23(S1): 1–5 (in Chinese)
- [12] 骆坚平, 马梅, 王东红, 等. 天津典型河流沉积物潜在毒性的离体生物效应评价 [J]. 中国环境科学, 2008, 28(11): 968–973
- Luo J P, Ma M, Wang D M, et al. Assessing potential toxicities of sediments from typical rivers in Tianjin, China by using *in vitro* bioassays [J]. China Environmental Science, 2008, 28(11): 968–973 (in Chinese)
- [13] Peck M, Gibson R W, Kortenkamp A, et al. Sediments are major sinks of steroidal estrogens in two United Kingdom rivers [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, 23(4): 945–952
- [14] 汪福顺, 刘丛强, 灌瑾, 等. 贵州阿哈水库沉积物中重金属二次污染的趋势分析 [J]. 长江流域资源与环境, 2009, 18(4): 379–383
- Wang F S, Liu C Q, Guan J, et al. Trend analysis of the recycling of heavy metals in sediments of Aha Lake, Guizhou Province [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2009, 18(4): 379–383 (in Chinese)
- [15] United States Environmental Protection Agency. Framework for Ecological Risk Assessment. EPA/630/R-692/001. [R]. Washington D C: USEPA, 1992
- [16] United States Environmental Protection Agency. Guidelines for Ecological Risk Assessment. EPA/630/R-695/002F. [R]. Washington D C: USEPA, 1998
- [17] European Commission. European Commission Technical Guidance Document in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances, Part II. In: Commission E (Ed.) [R]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2003
- [18] Giesy J P, Dobson S, Solomon K R. Ecotoxicological risk assessment for Roundup (R) herbicide [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 167(2): 35–120
- [19] Eriksson E, Baun A, Mikkelsen P S, et al. Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup, Denmark [J]. Desalination, 2007, 215(1–3): 187–197
- [20] Suter G W. Ecological risk assessment in the United States Environmental Protection Agency: A historical overview [J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2008, 4(3): 285–289
- [21] Ying G G, Kookana R S, Kolpin D W. Occurrence and removal of pharmaceutically active compounds in sewage treatment plants with different technologies [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2009, 11(8): 1498–1505
- [22] United States Environmental Protection Agency. National Recommended Water Quality Criteria [R]. Washington D C: Office of Water, Office of Science and Technology, 2009
- [23] 闫振广, 孟伟, 刘征涛, 等. 我国淡水水生生物铜基准研究 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(11): 2393–2406
- Yan Z G, Meng W, Liu Z T, et al. Biological criteria for freshwater Cd in China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(11): 2393–2406 (in Chinese)
- [24] Villa S, Vighi M, Casini S, et al. Pesticide risk assessment in a lagoon ecosystem. Part II: Effect assessment and risk characterization [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(4): 936–942
- [25] Zhao J L, Ying G G, Chen F, et al. Estrogenic activity profiles and risks in surface waters and sediments of the Pearl

- River system in South China assessed by chemical analysis and *in vitro* bioassay [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(4): 813–821
- [26] Dietrich D R, Prietz A. Fish embryotoxicity and teratogenicity of pharmaceuticals, detergents and pesticides regularly detected in sewage treatment plant effluents and surface waters [J]. *Toxicology Science*, 1999, 48(S1): 151
- [27] Mehinto A C, Hill E M, Tyler C R. Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the non-steroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(6): 2176–2182
- [28] Feijtel T, Boeije G, Matthies M, et al. Development of a geography-referenced regional exposure assessment tool for European rivers-GREAT-ER contribution to GREAT-ER #1 [J]. *Chemosphere*, 1997, 34(11): 2351–2373
- [29] Coetsier C M, Spinelli S, Lin L, et al. Discharge of pharmaceutical products (PPs) through a conventional biological sewage treatment plant: MECs vs PECs? [J]. *Environment International*, 2009, 35(5): 787–792
- [30] 陶澍, 骆永明, 朱利中, 等. 国家环境领域重大项目巡礼(1): 典型微量有机污染物的区域环境过程 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26(1): 168–171
- [31] European Medicines Agency. Guideline on the Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use. Doc. Ref. EMEA/CRMP/SWP/4447/00. [R]. London: European Medicines Agency, Pre-Authorisation Evaluation of Medicines for Human Use, 2006
- [32] Johnson A C, Williams R J. A model to estimate influent and effluent concentrations of estradiol, estrone, and ethinylestradiol at sewage treatment works [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3649–3658
- [33] 摆亚军, 刘文新, 陶澍, 等. 河北省地表水中多环芳烃的分布特征 [J]. *环境科学学报*, 2007, 27(8): 1364–1369
- Bai Y J, Liu W X, Tao S, et al. Distribution of PAHs in surface waters of Hebei Province [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(8): 1364–1369 (in Chinese)
- [34] Sun J H, Wang G L, Chai Y, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72(5): 1614–1624
- [35] Zhang P, Song J M, Yuan H M. Persistent organic pollutant residues in the sediments and mollusks from the Bohai Sea coastal areas, North China: An overview [J]. *Environment International*, 2009, 35(3): 632–646
- [36] 王泰, 张祖麟, 黄俊, 等. 海河与渤海湾水体中溶解态多氯联苯和有机氯农药污染状况调查 [J]. *环境科学*, 2007, 28(4): 730–735
- Wang T, Zhang Z L, Huang J, et al. Occurrence of dissolved polychlorinated biphenyls and organic chlorinated pesticides in the surface water of Haihe River and Bohai Bay, China [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4): 730–735 (in Chinese)
- [37] Wang L, Ying G G, Zhao J L, et al. Assessing estrogenic activity in surface water and sediment of the Liao River system in northeast China using combined chemical and biological tools [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1): 148–156
- [38] 雷炳莉, 骆坚平, 查金苗, 等. 温榆河沉积物中壬基酚和双酚A的分布 [J]. *环境化学*, 2008, 27(3): 314–317
- Lei B L, Luo J P, Zha J M, et al. Distribution of nonylphenols and bisphenol-A in the sediments of Wenyuhe River [J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(3): 314–317 (in Chinese)
- [39] Wang L, Ying G G, Zhao J L, et al. Occurrence and risk assessment of acidic pharmaceuticals in the Yellow River, Hai River and Liao River of North China [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(16): 3139–3147
- [40] Luo Y, Xu L, Rysz M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 1827–1833
- [41] United States Environmental Protection Agency. Supplementary Guidance for Conducting Health Risk Assessment of Chemical Mixtures. EPA/630/R-00/002. [R]. Washington D C: USEPA, 2000
- [42] 黄伟英, 陈鸿汉, 刘菲. 低浓度下4个取代苯污染物与硝酸铅的混合对发光菌的联合毒性 [J]. *生态环境学报*, 2010, 19(1): 57–62
- Huang W Y, Chen H H, Liu F. Combined toxicity of four substituted benzene pollutants and lead nitrate at low concentrations on photobacteria [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(1): 57–62 (in Chinese)
- [43] Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld A T C, et al. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1998, 106(12): 775–792
- [44] Bosveld A T C, de Bie P A F, van den Brink N W, et al. *In vitro* EROD induction equivalency factors for the 10 PAHs generally monitored in risk assessment studies in the Netherlands [J]. *Chemosphere*, 2002, 49(1): 75–83
- [45] 李剑, 乔敏, 崔青, 等. 测定5种高环多环芳烃毒性当量因子并应用于太湖梅梁湾表层沉积物分析 [J]. *生态毒理学报*, 2006, 1(1): 12–16
- Li J, Qiao M, Cui Q, et al. Detection of toxicity equivalent factors for five PAHs and studies on its usage in the sediment of Meiliang Bay, Taihu Lake [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2006, 1(1): 12–16 (in Chinese)
- [46] Ankley G, Mihaich E, Stahl R, et al. Overview of a workshop on screening methods for detecting potential (anti-) estrogenic/androgenic chemicals in wildlife [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(1): 68–87
- [47] Thorpe K L, Gross-Sorokin M, Johnson I, et al. An assessment of the model of concentration addition for predicting

- the estrogenic activity of chemical mixtures in wastewater treatment works effluents [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114(S1): 90–97
- [48] Murk A J, Legler J, van Lipzig M M H, et al. Detection of estrogenic potency in wastewater and surface water with three *in vitro* bioassays [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, 21(1): 16–23
- [49] United States Environmental Protection Agency. ECOTOX Database [DB/OI]. [2011-03-20]. <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>
- [50] Pesticide Action Network. PAN Pesticide Database [DB/OI]. [2011-03-20]. <http://www.pesticideinfo.org/>
- [51] Klimisch H J, Andreae M, Tillmann U. A systematic approach for evaluating the quality of experimental toxicological and ecotoxicological data [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1997, 25(1): 1–5
- [52] Caldwell D J, Mastrocco F, Hutchinson T H, et al. Derivation of an aquatic predicted no-effect concentration for the synthetic hormone, 17 alpha-ethinyl estradiol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7046–7054
- [53] United States Environmental Protection Agency. Ecological Effects Test Guidelines. OPPTS 850.1735. Whole Sediment Acute Toxicity Invertebrates, Freshwater. EPA 712-C-96-354. [R]. Washington D C: USEPA, 1996
- [54] Simpson S L, Batley G E, Chariton A A, et al. Handbook for Sediment Quality Assessment [M]. Bangor, NSW: CSIRO, 2005: 1–126
- [55] Moreno-Garrido I, Lubián L M, Blasco J. Sediment toxicity tests involving immobilized microalgae (*Phaeodactylum tri-cornutum* Bohlin) [J]. *Environment International*, 2007, 33(4): 481–485
- [56] Bartzke M, Delov V, Stahlschmidt-Allner P, et al. Integrating the fish embryo toxicity test as triad element for sediment toxicity assessment based on the Water Framework Directive approach [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(3): 389–399
- [57] Aldenberg T, Slob W. Confidence-limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1993, 25(1): 48–63
- [58] Aldenberg T, Jaworska J S. Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected for normal species sensitivity distributions [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, 46(1): 1–18
- [59] Solomon K, Giesy J, Jones P. Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment [J]. *Crop Protection*, 2000, 19(8-10): 649–655
- [60] 刘红磊, 尹澄清. 城市湖泊表层沉积物中的重金属污染现状及其稳定度分析——以武汉墨水湖为例 [J]. *生态毒理学报*, 2007, 2(2): 214–219
- Liu H L, Yin C Q. Heavy metals pollution status and its stability assessment in surface sediments of urban lake——A case study of Moshui Lake in Wuhan [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2007, 2(2): 214–219 (in Chinese)
- [61] Liu H L, Li L Q, Yin C Q, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Moshui Lake [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(4): 390–397
- [62] Liu J L, Li Y L, Zhang B, et al. Ecological risk of heavy metals in sediments of the Luan River source water [J]. *Ecotoxicology*, 2009, 18(6): 748–758
- [63] Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J, et al. Toxicity of cadmium in sediments—the role of acid volatile sulfide [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, 9(12): 1487–1502
- [64] Pesch C E, Hansen D J, Boothman W S, et al. The role of acid volatile sulfide and interstitial water metal concentrations in determining bioavailability of cadmium and nickel from contaminated sediments to the marine polychaete *Neanthes arenaceodentata* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1995, 14(1): 129–141
- [65] Simpson S L, Apte S C, Batley G E. Effect of short-term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead, and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(21): 4533–4537
- [66] Berry W J, Cantwell M G, Edwards P A, et al. Predicting toxicity of sediments spiked with silver [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, 18(1): 40–48
- [67] Hansen D J, Berry W J, Mahony J D, et al. Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulfide normalizations [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15(12): 2080–2094
- [68] United States Environmental Protection Agency. Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Metal Mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver, and Zinc). EPA/600/R-602/011. [R]. Washington D C: Office of Research and Development, 2005
- [69] United States Environmental Protection Agency. The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States. EPA-823-R-04-007. [R]. Washington DC: Office of Science and Technology, Standards and Health Protection Division, 2004
- [70] Kim Y, Choi K, Jung J Y, et al. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea [J]. *Environment International*, 2007, 33(3): 370–375
- [71] 阳文锐, 王如松, 黄锦楼, 等. 生态风险评价及研究进展 [J]. *应用生态学报*, 2007, 18(8): 1869–1876
- Yang W R, Wang R S, Huang J L, et al. Ecological risk assessment and its research progress [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(8): 1869–1876 (in Chinese) ◆