

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20180122001

青达罕, 许宜平, 王子健. 基于环境逸度模型的化学物质暴露与风险评估研究进展[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(6): 13-29

Qing D H, Xu Y P, Wang Z J. The evolution of environmental fugacity models on chemical exposure and risk assessment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(6): 13-29 (in Chinese)

基于环境逸度模型的化学物质暴露与风险评估研究进展

青达罕^{1,3}, 许宜平^{1,*}, 王子健²

1. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

3. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2018-01-22 录用日期: 2018-03-23

摘要: 工业化学品通过各种迁移转化过程后在环境区间中广泛分布, 同时新化学品正被大量的生产并进入环境, 使得对于化学品管控的需求和压力不断增加。基于这一背景, 多国政府颁布了相应的政策法规对化学品进行管控。除了用相应的政策法规进行预先管控之外, 使用基于逸度概念的多介质环境模型来表征化学品的行为与归趋是一个相对简单而有效的方法, 不仅适用于环境中存在的现有化学品的暴露评估, 也成为各国化学品管理中对新化学品的环境暴露进行预测的有力工具。本文综述逸度概念与方法、相关环境模型、建模过程、应用验证等方面的国内外研究进展, 希望能够对我国化学品环境暴露评估与风险评估的模型构建、优化与方法应用提供信息和借鉴。

关键词: 逸度; 多介质环境模型; 环境暴露; 风险评估

文章编号: 1673-5897(2018)6-013-17 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

The Evolution of Environmental Fugacity Models on Chemical Exposure and Risk Assessment

Qing Dahan^{1,3}, Xu Yiping^{1,*}, Wang Zijian²

1. CAS Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Received 22 January 2018 accepted 23 March 2018

Abstract: Industrial chemicals are widely distributed in environmental compartments through various transportation and transformation processes. Governments have promulgated corresponding policies and regulations to control chemicals. In addition to the corresponding pre-regulatory means, an effective approach using fugacity-based models was applied to describe multimedia environmental distribution and fate of chemicals, and subsequently to

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(No.21437006); 北京市自然科学基金面上项目(No. 8172029)

作者简介: 青达罕(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境水质学, E-mail: chindahan13@163.com;

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: ypxu@rcees.ac.cn

incorporate toxicity information to assess the likelihood of risk, which can help the most regulatory effort to be focused on those chemicals that pose the highest risk to health or the environment. This article reviewed the evolution of fugacity concept and method, fugacity-based environmental models, modeling simulation process, as well as application verification. We hope to provide necessary information for researchers to better understand the benefit and challenge of environmental fugacity models, to develop more vigorous and effective measures for chemical exposure and risk assessment in China.

Keywords: fugacity; multimedia environmental models; environmental exposure; risk assessment

人类社会对于各类化学品的广泛使用使其在环境中的分布程度非常之高, 化学品可以各种形态存在于空气、水体、土壤、生物体等环境介质中^[1-2]。各国政府高度重视对于化学品的管控, 已颁布各类政策法规。欧盟发布的《化学品登记、评估、授权和限制》(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, REACH)法规^[3]、日本于2007年发起的污染物释放与转化登记(Pollutant Release and Transfer Registry, PRTR)试点工程^[4]、我国于2009年12月修订颁布的《新化学物质环境管理办法》^[5], 都规定了关于化学品生产、使用、进口时的登记注册原则, 要求预测化学品的环境暴露水平、评估其环境健康风险。此外, 当人们对已被化学品污染的环境进行评估或实施修复时, 需要一种相对简单而有效的计算方法, 通过化学品在环境中的浓度、持久性、反应性以及在大气、水体、土壤、生物体等环境介质中的分配趋势来预测其环境行为^[6-8]。作为实现这一目的的手段, 基于逸度概念来表征化学品在各环境介质中的分布及平衡的算法和模型无疑是一个有力的工具, 有助于加强对化学品的管控。

本文综述逸度概念与方法、相关环境模型、建模过程、应用验证等方面的国内外研究进展, 希望能够对我国化学品环境暴露评估与风险评估的模型构建、优化与方法应用提供信息和借鉴。

1 多介质模型理论基础

1901年Lewis^[9]提出了逸度(fugacity)概念, 表征物质在某一相中存在向相邻相逃逸的趋势, 其用 f 表示, 量纲为Pa。在低浓度的情况下, 物质的浓度和逸度的关系可由下式表征:

$$C = Zf$$

其中, C 是浓度($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), f 是逸度(Pa), Z 是逸度容量($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$)。当物质在相间分布达到平衡时, 该物质在两相间的逸度相同。加拿大特伦特大学的Mackay等^[6]基于逸度理论开发了4个级别

的逸度模型, 分别为I级、II级、III级、IV级逸度模型, 用来模拟化学品在环境介质中的浓度分布、质量平衡、迁移转化等行为, 为人们估算化学品的使用导致的环境暴露量提供了方法。在Mackay的描述中, I级模型为稳态、平衡、非流动的系统, 假定环境中的物质质量守恒, 没有物质的流入与流出, 也没有反应、降解、平流等过程, 物质在相间达到平衡分配, 是环境系统中物质行为的最简单的描述。II级模型为稳态、平衡、流动的系统, 在计算中引入了平流和降解的概念, 物质会通过平流的作用从外部环境进入所评估的环境系统中或进行反方向的迁移; 同时物质在环境系统会通过不同的降解作用从所评估的环境中去掉。但是在实际情况下, 环境介质很少处于平衡状态下, 故I级、II级模型在实际环境中的应用受限。III级模型为稳态、非平衡、流动的系统, 系统中存在稳态输入、输出、相内的各种降解过程和相间的扩散与非扩散过程。相比I级、II级模型, III级模型更符合实际情况。IV级模型为非稳态、非平衡、流动的系统, 系统中物质输入速率、浓度和逸度值随时间变化, 可由一组微分方程表示。

2 环境逸度进阶模型的主要类型与评价应用

环境逸度模型经历多年的发展, 介质由少到多、规模上从整体到局部、空间分辨率由低到高, 已经发展成为具有多门类、多功能的较为实用的环境评价工具^[10-12]。按照模型服务的环境介质, 选取代表性的模型软件或相关程序进行分类, 可将模型分为如下几大类(1)环境模型, 服务介质为水、土、气以及包含此类的多介质环境, 在此主要介绍水体模型及包含水体的多介质模型;(2)特定区间模型, 主要模拟化学品在污水厂(sewage treatment plant, STP)处理过程中的行为归趋模拟;(3)生物富集模型, 模拟化学品在生物体内的分布及归趋;(4)风险评估模型, 对化学品排放与暴露、生物效应、环境归趋等进行综合评定和风险表征的模

型工具,如风险评估识别和排序(RAIDAR)模型等。

2.1 环境模型

2.1.1 AirWater 模型

1986年 Mackay 等^[6,13]根据逸度理论建立了空气-水分布模型 AirWater,以计算化学品在气-水两相中迁移转化特性及其分布。模型基于稳态非平衡条件建立,可用于计算污水处理池、池塘和湖泊

中化学品的行为。AirWater 模型包含并计算了5种主要的气-水界面过程,分别为物质的挥发、吸收、气溶胶干沉降、气溶胶湿沉降和化学品的湿溶解。针对上述几种主要的过程模型引入迁移参数 D 值($\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)进行速率的表征,因此两相迁移过程可由下式表示^[6]:

$$N = f_w D_v (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}) \quad (1)$$

$$f_A (D_v + D_D + D_R + D_Q) = f_A (D_T) (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}) \quad (2)$$

表1 4种级别逸度模型的参数与特征对比

Table 1 Comparison of parameters and characteristics of four levels fugacity model

模型级别 Model level	平衡条件 Equilibrium condition	系统特征 System characteristic	输入参数 Input parameters	输出参数 Output parameters
I级 Level I	稳态、平衡、非流动 Equilibrium partitioning under steady state, non-flowing state	物质守恒, 系统中无物质流入与损失, 相间分配平衡 Conservation of mass, no material inflows and losses from the system, equilibrium partitioning between phases	化学品理化参数、 环境参数、化学品总量 Physical-chemical properties, environmental properties, total amount of chemicals	逸度容量、逸度值、浓度分布 Fugacity capacity, fugacity value, concentration distributions
II级 Level II	稳态、平衡、流动 Equilibrium partitioning under steady state, flowing state	系统存在平流输入与输出以及降解过程, 物质在相间达到平衡 Chemicals are continuously discharged and achieve a steady state condition; degradation and advection are the loss processes	理化参数、环境参数、 排放速率、平流输入浓度 Physical-chemical properties, environmental properties, chemical input rates, inflow concentrations	逸度容量、逸度值、 浓度分布、反应速率、 平流速率、停留时间 Fugacity capacities, fugacity values, concentration distributions, reaction and advection loss rates, residence times
III级 Level III	稳态、非平衡、流动 Nonequilibrium partitioning under steady state, flowing state	存在稳态输入, 有平流与降解过程, 有相间迁移过程 Chemicals are continuously discharged and achieve a steady state condition; degradation and advection are the loss processes, including interphase transport processes	理化参数、环境参数、 排放速率、平流输入浓度 Physical-chemical properties, environmental properties, chemical input rates, inflow concentrations	逸度容量、逸度值、 浓度分布、反应速率、 平流速率、迁移速率、停留时间 Fugacity capacity, fugacity value, concentration distributions, reaction and advection loss rates, residence times
IV级 Level IV	非稳态、非平衡、流动 Nonequilibrium partitioning under unsteady state, flowing state	输入速率随时间变化, 有平流与降解过程, 有相间迁移过程 Chemical discharge rate changes over time; degradation and advection are the loss processes, including interphase transport processes	理化参数、环境参数、排放速率、 平流输入浓度、时变参数初值 Physical-chemical properties, environmental properties, chemical input rates, inflow concentrations, the initial value of the parameters that changes over time	逸度容量、逸度值、 时变浓度分布、 达到稳态时间、 停留时间 Fugacity capacity, fugacity value, concentration distributions over time, time to reach steady state, residence times

式(1)表示水向空气侧迁移速率, f_w 为物质在水中的逸度, D_v 为物质在气水边界层挥发或吸收作用的迁移参数 D 值; 式(2)为空气向水侧的迁移速率, f_a 为物质在空气中的逸度, D_D 、 D_R 、 D_Q 和 D_T 分别为物质的干沉降、湿溶解和湿沉降的迁移参数 D 值以及空气相内全部过程 D 值的和。通过输入化学品性质参数、包含常用条件以及气-水传质系数、降水速率在内的环境条件参数, 可以输出化学品在各介质内浓度、逸度、逸度容量, 各过程 D 值等结果, 可以比较与评价不同交换过程的重要性。AirWater 模型是两相系统的简单模型, 较易理解和使用。

2.1.2 Sediment 模型

1987年 Rueber 等^[14]开发了沉积物-水交换模型 Sediment, 可用于计算化学品在水体中被沉积物吸附和释放速率, 以及估计水体和沉积物中化学品的浓度。模型描述了底泥沉积、底泥再悬浮、底泥掩埋、水体和孔隙水间的扩散交换、底泥中的反应以及地下水流入或流出底泥等过程。模型所需参数包括化学品理化性质参数、降解半衰期、介质中浓度以及环境参数, 计算结果输出化学品在各子区间逸度及浓度分布、通量和生物浓缩系数 (bioconcentration factor, BCF)。沉积物作为水系统中的化学品的汇集点之一, 其对物质的吸附和释放对水生生物甚至人类的暴露研究具有重要意义, Sediment 模型提供了相对简单的计算过程, 为研究化学品在沉积物-水中的交换过程提供了方法^[15]。Diamond 等^[16]利用该模型研究了7种放射性同位素在加拿大渥太华河谷的鲈鱼湖中的分布, 模拟结果和实测值的一致性表明, 该模型适用于模拟沉积/再悬浮和双向扩散过程。

2.1.3 QWASI 模型

QWASI(Quantitative Water Air Sediment Interaction)模型由 Mackay 等^[17-18]于1983年开发, 结合了空气-水以及底泥-水交换模型合并而成的定量水体、空气和沉积物相互作用的模型, 主要进行湖泊中的化学品的环境行为模拟。QWASI 模拟的环境区间包括: 充分混合的沉积物区间、充分混合的水体区间以及定义恒定浓度的空气区间。QWASI 模型需要输入的重点是环境参数, 包括湖泊尺寸、水体进出流量、湖水中颗粒物浓度、空气中气溶胶浓度、表层沉积物固体体积分数、大气沉积参数等^[19]。由此输入可导出物质在湖泊环境体系各介质中浓度、停留时间、迁移速率等信息。模型当前最新版本为2012年发布的 Spreadsheet 1.00 版。

QWASI 模型在全球范围内被应用于多种化学品的行为模拟。刘信安等^[20]运用 QWASI 模型对氯化甲基汞的行为进行了模拟, 研究发现在一定的环境条件下空气是水体中污染物的主要来源, 模型输出结果与文献报道较好吻合, 证明其能够较好模拟汞的环境行为。Woodfine 等^[21]应用 QWASI 模型模拟了加拿大安大略省受镍和铜污染的湖泊的恢复情况, 并确定了关键的输入和分配等过程。Xu 等^[22]基于 QWASI 模型模拟了15种优先控制 PAHs 在小白洋淀湖中的行为与归趋, 结果表明模拟值与测量值差值在一个数量级以内, PAHs 的迁移方向为从空气到水和沉积物, 温度是影响最大的环境参数。

2.1.4 EQC 模型

EQC 模型 (Equilibrium Criterion, 平衡标准模型) 是加拿大环境建模和化学品中心 (The Canadian Centre for Environmental Modelling and Chemistry) 根据 Mackay Level III 级别的逸度算法建立的逸度模型^[23]。模型基于 Excel 程序进行计算, 输出结果为电子表格形式。该模型的特点模拟非真实环境中化学品的行为, 即在模型中环境条件是固定的, 输入变量仅为化学品性质相关参数, 包括摩尔质量、熔点、沸点、 $\text{Log}K_{ow}$ 值等基本信息以及化学品在各介质中的半衰期、介质间的分配系数、化学品在介质中的排放速率等信息, 以方便进行不同物质行为之间的比较。值得注意的是, 模型同时提供了3个不同级别的结果输出, 用户可根据需要选择相应的算法, 而对应的排放速率输入参数复杂程度也逐级增加。Hughes 等^[24]应用 Level III 级别的 EQC 模型模拟了不同的进入方式 (Mode-of-Entry, MOD) 对十甲基环五硅氧烷 (D5) 在环境介质中的分布影响, 结果表明空气是其在环境中的主要停留介质。汤亚飞等^[25]应用 Level II 级别的 EQC 模型模拟了5种有机磷农药的化学分布及归趋, 推算安全使用量 (有效成分, $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) 分别为: 甲基对硫磷 2.3、对硫磷 10.7、乐果 5.7、敌敌畏 9.0、甲胺磷 1.8, 为部分有机磷农药的合理用量提供了参考。

2.1.5 ChemCAN 模型

ChemCAN 模型是加拿大环境建模与化学中心基于 Level III 逸度模型开发的软件, 可用于评估空气、地表水、鱼、沉积物、土壤、植被和海洋近岸水域中物质的平均浓度, 以及物质在各区间内迁移反应过程、停留时间等信息^[26]。ChemCAN 模型最初被设计用于模拟加拿大24个地区中物质的环境行为,

用户也可通过输入环境参数,用于其他地区的环境评估^[27]。ChemCAN 模型界面与 AirWater、QWASI 等软件类似,并且计算过程可视化,方便用户查看和了解模型的处理过程。在此笔者使用 ChemCAN 模型在默认条件下模拟苯并[a]芘在加拿大纽芬兰地区的环境分布与归趋,图1为输出结果。

Kawamoto 等^[4]应用 ChemCAN 模型对 68 种化合物在日本和神奈川县 2 种尺度的环境区间内的浓度做了模拟,结果表明模拟值与实测值之间的一致性令人满意。Kong 等^[28]应用 ChemCAN 模型模拟了不同气候条件下 6 种多氯联苯(PCBs)同系物的归趋,表明当排放介质为空气或水体时,平流迁移为主要去除途径;当排放介质为土壤时,PCBs 持留于土壤中,降解是主要去除途径。Macleod 和 Mackay^[29]应用 ChemCAN 模型对苯和氯苯在加拿大安大略南部地区的环境归趋进行了模拟,结果表明大多数逸度值的实测值与模拟值一致性较好,差值在一个数量级以内。

2.1.6 SimpleBox 模型

SimpleBox 模型是由荷兰国家公共卫生和环境

研究所(National Institute of Public Health and the Environment, RIVM)开发的,基于 Mackay 逸度理论的 Level III、Level IV 的多介质环境质量平衡模型,当前最新版本为 2015 年发布的 4.01 版^[30-31]。Simple-Box 可处理包含金属、有机酸和碱等在内的多种化学品。模型包含区域、洲际、全球 3 种尺度的嵌套环境,环境区间内根据不同土壤和水体等类型最多可分为 9 种子区间,另外全球尺度的环境区间还包含北极、温带、热带 3 种类型区域。SimpleBox 的默认设置中计算输出类似荷兰的典型环境中的典型物质的分配行为,用户可根据需要设置各项参数并模拟目标物质^[32]。Hollander 等^[33]应用 SimpleBox 模拟了欧洲地区的 PCB-153 的环境行为以评估环境平均浓度和空间分布差异等信息,结果表明模型预测浓度与模拟时间段内的测量值具有很好的一致性。Hauck 等^[34]研究了输入参数对于预测 PCB-153 在欧洲地区的分布的影响,发现排放区间的变化对环境浓度的影响最大,而环境参数变化的影响相对较小。

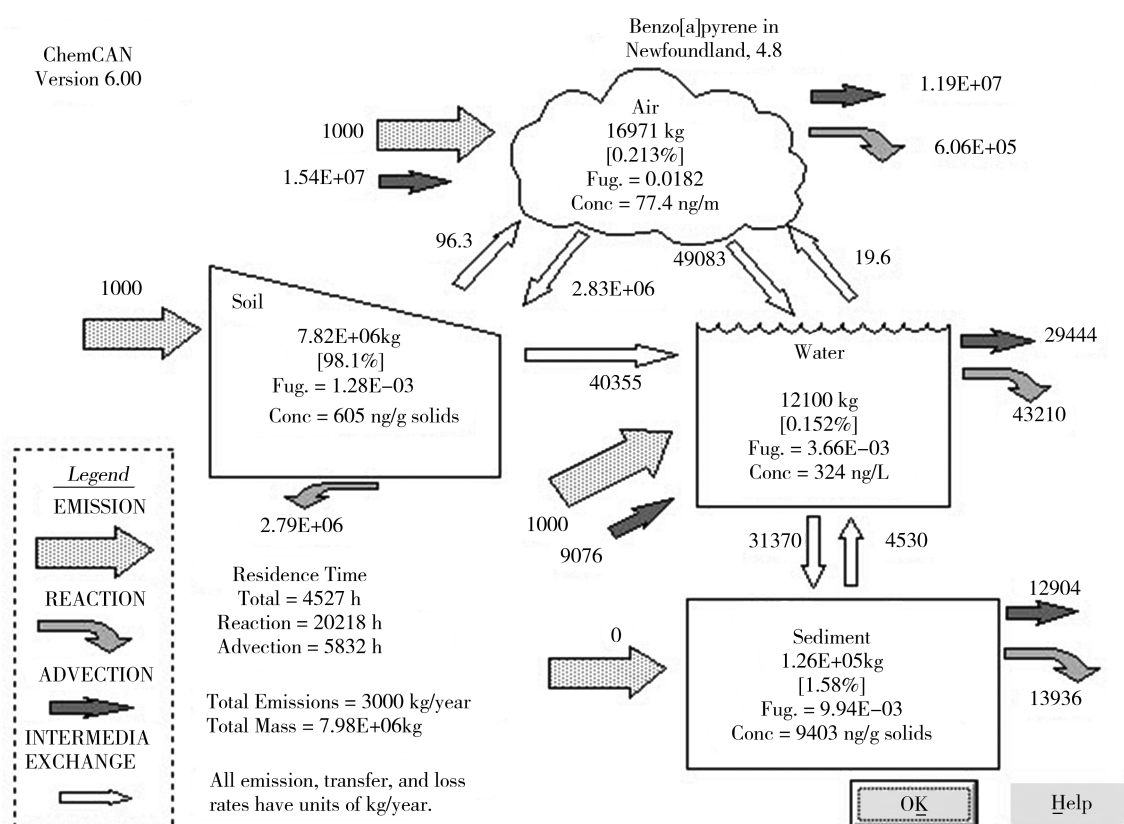


图1 基于 ChemCAN 模型模拟苯并[a]芘在加拿大纽芬兰地区的环境分布与归趋

Fig. 1 Simulation of the environmental distribution and fate of benzo[a]pyrene in Newfoundland, Canada, based on ChemCAN model

表2 常用多介质环境逸度模型的对比
Table 2 Comparison among common multimedia environmental fugacity models

模型 Model name	模型用途 Model application	模型级别 Model level	使用范围 Used range	环境介质 Environmental media	输出参数 Output parameters	应用案例 Application cases
AirWater	气-水两相归趋评估 Fate assessment between gas phase and water phase	Level III	局部 Local	大气、地表水 Air, water	介质间通量、浓度分布 Fluxes between media, concentration distributions	楚科奇海域 α -HCH 的模拟 ^[35] Fate simulation of α -HCH in Chukchi Sea ^[35]
Sediment	沉积物-水两相归趋评估 Fate assessment between sediment and water phase	Level III	局部 Local	沉积物、地表水 Sediments, water	介质间通量、浓度分布 Fluxes between media, concentration distributions	鲑鱼湖中同位素归趋评估 ^[16] Fate simulation of radioisotopes in Perch Lake ^[16]
QWASI	湖泊归趋评估 Fate assessment in lakes	Level III	局部 Local	大气、地表水、沉积物 Air, water, sediments	介质间通量、浓度分布 Fluxes between media, concentration distributions	白洋淀小湖中 PAHs 归趋模拟 ^[22] Fate simulation of PAHs in Lake Small Baiyangdian ^[22]
EQC	多介质归趋评估 Fate assessment in multimedia	Level I Level II Level III	区域 Region	大气、地表水、土壤、沉积物 Air, water, soils, sediments	介质间通量、浓度分布 Fluxes between media, concentration distributions	环境中灭蚊灵和十氯酮归趋模拟 ^[56] Fate simulation of mirex and chlordane in environmental multimedia ^[36]
ChemCAN	多介质归趋评估 Fate assessment in multimedia	Level III Level IV	区域 Region	大气、地表水、土壤、沉积物、鱼、植物、近海 Air, fresh surface water, soils, sediments, fish, vegetation, marine near-shore waters	介质间通量、浓度分布 Fluxes between media, concentration distributions, residence times	日本地区 68 种化合物环境归趋模拟 ^[4] Fate simulation of 68 chemicals in Japan ^[4]
SimpleBox	多介质归趋评估 Fate assessment in multimedia	Level III Level IV	区域、洲际、全球 Region, continent, global	大气、湖水、淡水、沉积物、海水、海水沉积物、天然土壤、农业土壤、城市(工业)土壤 Air, lake water, fresh water, fresh water sediment, sea water, sea water sediment, natural soil, agricultural soil, urban/industrial soil	介质间通量、浓度分布 Fluxes between media, concentration distributions	欧洲地区苯并[α]芘的环境介质的分布 ^[37] Fate simulation of benzo [α] pyrene in Europe ^[37]

注: α -HCH 为 α -六氯环己烷(六六六), PAHs 为多环芳烃。

Note: α -HCH is α -hexachlorocyclohexane; PAHs is polycyclic aromatic hydrocarbons.

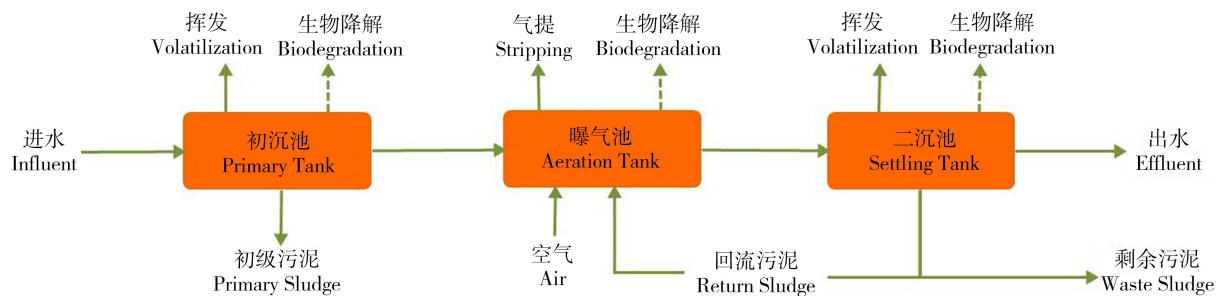


图 2 Sewage Treatment Plant (STP) 模型概念图

Fig. 2 Concept diagram of the Sewage Treatment Plant (STP) Model

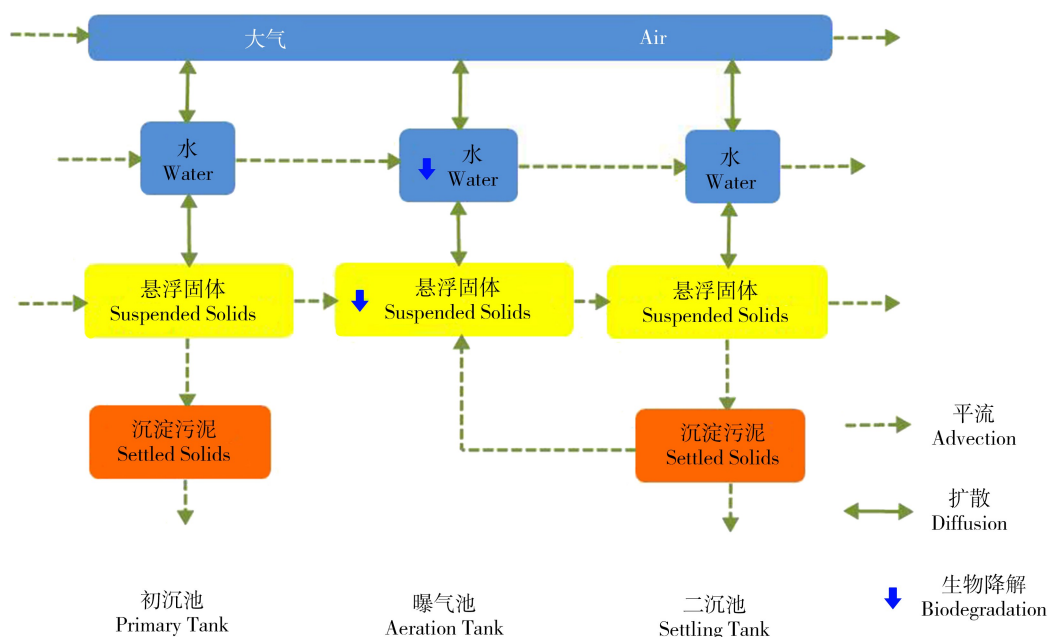


图 3 SimpleTreat 模型概念图

Fig. 3 Concept diagram of the SimpleTreat Model

2.2 特定区间模型

2.2.1 STP 模型

Sewage Treatment Plant (STP)模型是由 Clark 等^[38]于 1995 年开发的,应用于常规活性污泥法的污水厂筛选水平的暴露评估模型。如图 2 所示,其将污水处理设施设置为 3 个区间,分别为初沉池、反应池与二沉池,在此评估化学品在一系列处理过程中的行为和归宿。值得注意的是,STP 和 SimpleTreat 等模型的计算结构中包括了决定化学品归宿的最关键过程(初沉和活性污泥处理),模拟过程在一定程度上简化了 STP 运行结构,没有包含所有可能的过程和环境区间的相互作用,但结果仍然是可以接受的^[39-40]。用户也可以根据自身需要选定所模拟的

STP 处理池的数量。化学品的迁移转化过程包括挥发、降解、吸附、随二级出水流出等过程,其中最关键的处理过程为生物降解,生物降解速率常数的获得在建模过程中至关重要。STP 模型提供了在 2 000 mg·L⁻¹污泥浓度条件下部分化学品的在各处理池中的半衰期,用户也可自行输入半衰期估计值。STP 模型不具备模拟电离物质的能力,并且没有将污水处理池(lagoon)作为处理单元加入模型中,这在后续版本 STP-EX 中得到了改进。Seth 等^[41]使用改进版的 STP 模型模拟了 20 种化学品在污水厂各处理单元的处理过程,并与 Hannah 等^[42]之前所做的研究进行了对比。结果表明模拟值与实测值对大部分物质而言具有良好的 consistency,并得出结论如下:降解过

程显著影响物质在活性污泥处理阶段的去除率(排除强挥发性物质与强疏水性物质)。

2.2.2 SimpleTreat

SimpleTreat 模型是荷兰国家公共卫生与环境研究所于 1991 年开发的,用于评估污水厂中的化学品环境区间暴露程度的模型。SimpleTreat 同样是基于 Level III 级别逸度概念开发,模拟物质在稳态非平衡条件下在污水厂处理过程中的迁移转化过程,包括平流、扩散、生物降解等。根据有无初沉池,污水处理系统被分为六箱模型和九箱模型^[43]。图 3 为 SimpleTreat 九箱模型。模型假定降解过程仅发生在曝气池中,生物降解速率由经济合作与发展组织(OECD)生物降解性试验方法外推得到,SimpleTreat 4.0 模型为用户提供了 3 种 OECD 方法系列^[44]。3.0 版本应用于生活污水厂的模拟,更新的 4.0 版本中加入了工业污水厂的情境模拟,并可以模拟离子型化合物及表面活性物质。Struijs 等^[45]的研究表明,工业污水的生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD)与水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)变化范围较大,但通常高于市政污水 BOD 与 HRT 值,另外工业污水温度要高于市政污水。工业污水的生物降解速率常数 k_i 由公式推导,相比市政污水,工业污水 k_i 值表现为每增加 10 °C,其值变为原值 2 倍。Franco 等^[46]应用 SimpleTreat 对 10 种化学品在污水处理流程的归趋进行了模拟,结果为大部分物质的模拟出水浓度要高于对比文献报道的中值,表明模拟结果的具有保守性,并认为模型适用于合理的低级别风险评估。

2.3 生物富集和食物链模型

2.3.1 FISH MODEL

FISH 模型是针对单一有机体的生物富集模型,通过输入化学品性质参数和水中悬浮颗粒参数,以及鱼体积、脂肪含量、摄食速率、生长速率等生物体参数,模型可以计算生物富集因子(BCF)、生物累积因子(BAF)和生物放大因子(BMF)等参数,并模拟鱼类对污染物的稳态摄取(呼吸和摄食)和各种清除过程(鳃转移、粪便排泄、代谢转化和生长稀释),并进一步估算每种清除过程的相对影响。Clark 等^[48]对模型机理做了详细的表述,并分析了化学品的疏水性($\log K_{ow}$)对鱼体作用的影响,认为 $\log K_{ow}$ 较高的化学品在鱼体内的清除过程主要是通过代谢转化而非鳃转移。模型局限性主要包括:基于“稳态”输入与输出;物质的交换过程未考虑肾、胆、生殖系统以及皮肤的作用;适用于中性有机物,不适用于电离化学品。

2.3.2 FOOD WEB

FOOD WEB 模型是基于 FISH 模型扩展的,模拟水生态系统中化学品质量平衡的模型。FOOD WEB 模型以捕食者-猎物的矩阵形式模拟水环境中的食物网^[49],模型假定浮游生物相的逸度与水相相同,食物链(食物网)逐级传递到无脊椎动物、小鱼及各级别的大鱼,计算物质在各营养级别中的浓度及各种摄取和清除过程的通量^[6]。该模型最初用于模拟安大略湖中 8 种生物体的食物网,在具体研究应用中可根据需要改变参数模拟其他环境,但最多不超过 9 种生物的食物网。

表 3 常用特定区间 STPs 模型的对比

Table 3 Comparison of common specific compartment STPs models

模型 Model name	模型级别 Model level	模拟结构 Simulation of structure	输出参数 Output parameters	模拟工艺 Simulation of process	适用范围 Application scope	应用案例 Application cases
STP	Level III	3 箱 3-box	介质通量、浓度分布、 去除途径 Fluxes between media, concentration distributions, removal pathways	传统活性污泥法 Activated sludge process	生活污水 Municipal wastewater	典型 STP 中 20 种 化合物归趋模拟 ^[39] Fate simulation of 20 chemicals in typical sewage treatment plants ^[39]
SimpleTreat	Level III	9 箱 9-box	介质通量、 浓度分布、去除途径 Fluxes between media, concentration distributions, removal pathways	传统活性污泥法 Activated sludge process	生活污水、工业废水 Municipal wastewater, industrial wastewater	典型 STP 中 43 种药物 归趋模拟 ^[47] Fate simulation of 43 pharmaceuticals in typical sewage treatment plants ^[47]

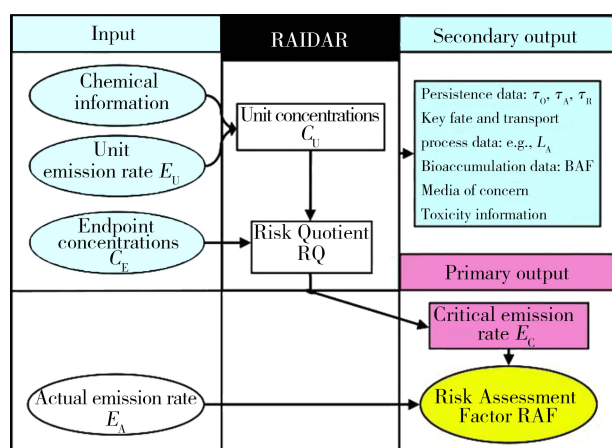


图 4 风险评估识别和排序 (RAIDAR) 模型结构图^[23]

注: τ_0 、 τ_A 、 τ_R 、 L_A 、BAF 分别表示物质在系统中整体停留时间、平流停留时间、反应停留时间、远距离迁移能力参数和生物富集因子。

Fig. 4 Structural diagram of the Risk Assessment Identification and Ranking (RAIDAR) model^[23]

Note: τ_0 , τ_A , τ_R , L_A , BAF stand for overall residence times, advection residence times, reaction residence times, long-range transport potential parameter and bioaccumulation factors, respectively.

2.4 风险评估模型

2.4.1 RAIDAR

风险评估识别和排序(Risk Assessment Identification and Ranking, RAIDAR)模型是一个筛选水平的暴露和风险评估模型,模型在系统中将化学品的排放与暴露、迁移转化、环境归趋、生物累积、效应水平等信息汇集在一起,在 Level II 或 Level III 级别中进行化学品的归趋模拟与风险评估^[50-51]。在 RAIDAR 模型中,风险评估因子(risk assessment factor, RAF)为最重要的一级输出结果,其表征了基于化学品性质与环境参数输入结果的化学品风险水平,而某一物质的风险是其在环境介质中持久性、生物累积性、毒性和浓度水平的综合函数^[52-53]。

如图 4 所示,在 RAIDAR 模型计算中,通过化学品理化参数/环境参数,以及化学品的排放速率 $E_U(\text{mol}\cdot\text{h}^{-1})$ 计算得出化学品在某生物体中的分配浓度 $C_U(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$,与阈值效应终点 $C_E(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$ 的比值即为风险商(risk quotient, RQ):

$$RQ = C_U/C_E$$

化学品排放速率 E_U 与风险商 RQ 的比值为临界排放速率 E_C :

$$E_C = E_U/RQ$$

实际排放速率的估计值 E_A 与临界排放速率 E_C 的比值即为风险评估因子 RAF:

$$RAF = E_A/E_C = (C_U/C_E) \cdot (E_A/E_U)$$

由测量或预测环境浓度(Predicted Environmental Concentration, PEC)与指定某一终点阈值浓度即预测无效应浓度(Predicted No Effect Concentration, PNEC)的比值作为风险商 RQ 是其他多数模型的工作方式,根据所选择的终点浓度不同,RQ 值可以有不同赋值,当选择化学品对于有机体发挥毒性效应的临界浓度时 RQ 值达到最高值。而 RAIDAR 模型的特点是从 RQ 值最高值的点,反向推出可接受排放阈值 E_C ,再由实际排放速率 E_A 和临界排放速率的比值推导出风险评估因子 RAF。

RAIDAR 模型的输入参数包括化学品性质参数、环境参数、生物体性质参数、化学品流入系统方式选择(Mode-Of-Entry, MOE)等类别。对于不同类型的化学品,可选择输入不同类型的性质参数;生物体性质参数为系统默认,无法更改;MOE 参数的输入针对于 Level III 级别的计算。模型输出结果除了化学品 Level II、Level III 的归趋模拟计算结果与 RAF 计算结果外,还包括了物质在系统内整体停留时间 τ_0 、平流停留时间 τ_A 、反应停留时间 τ_R ,以及生物富集因子(bioaccumulation factor, BAF)、远距离迁移能力的表征参数 L_A 等二级输出结果。RAIDAR 模型针对非电离化学品开发,所以其对于可电离物质的计算结果并不可靠,不建议使用该模型对可电离物质进行模拟评估。

2.4.2 EUSES 系统

EUSES(European Union System for the Evaluation of Substances)系统是由欧盟成员国、欧洲化学品管理局、欧洲化学工业共同发起和研发的评估系统,基于欧盟关于新物质、现有物质和杀生物剂的风险评估技术指导文件开发的,评估此类物质对人类和环境所造成的暴露和效应,是进行风险表征的决策支持工具^[54-55]。EUSES 系统汇集排放模块、分布模块、效应模块等若干模块来进行暴露评估、效应评估和风险表征,其中包括局部、区域和大陆层面的职业暴露和消费暴露情景。系统当前的最新版本为 2012 年发布的 2.1.2 版。

在 EUSES 系统中,评估过程分为暴露评估、效应评估、风险评估 3 个部分。在暴露评估部分中,通过输入化学品的理化性质和使用方式等信息计算化学品在环境区间中的释放与分布情况,进而通过化学品的环境浓度与人体每日摄入量计算得出暴露水平及预测环境浓度。值得注意的是,在暴露评估部

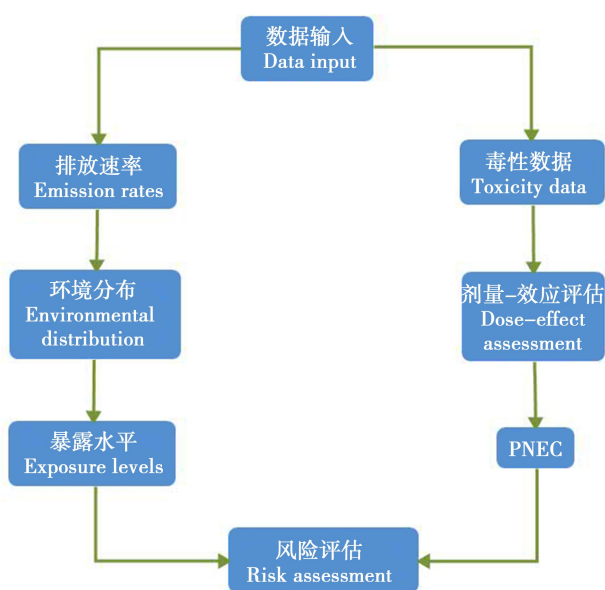


图5 European Union System for the Evaluation of Substances (EUSES) 模型结构图^[47]

注: PNEC 表示预测无效应浓度。

Fig. 5 Structural diagram of the European Union System for the Evaluation of Substances (EUSES) model^[47]

Note: PNEC stands for predicted no-effect concentration.

分的分布模块中,使用了 SimpleTreat、OPS、Simple-Box 等若干环境模型进行化学品归趋计算。在效应评估部分中,进行剂量-效应水平的评估,计算物质在介质中的预测无效应浓度(Predicted Non-Effect Concentration, PNEC)。在风险评估阶段,将暴露评估与效应评估结果进行比较,得出 PEC/PNEC、安全边界(Margin of Safety, MOS)、暴露边界(Margin of Exposure, MOE)等结果,其统称为风险特征比(Risk Characterization Ratio, RCR)。

在 EUSES 风险评估系统中,物质的评估空间尺度分为了“个人”、“局部”与“区域”3 种尺度。个人尺度的暴露针对化学品的人体暴露,主要考虑人群消费暴露与职业暴露,还包括呼吸、膳食等暴露途径。局部暴露计算某一较大点源附近的物质浓度,针对新物质,这一“点源”并非真实存在的点,而是预定义假设的排放点源。计算局部排放浓度以“日”为时间单位,不考虑连续排放与间断排放的区别,仅计算每日排放量。区域尺度用于计算物质在环境中的分布与归趋,其模拟预测结果可用作局部排放评估的环境背景浓度。除了这 3 种尺度外, EUSES 模型还提供了“大陆”尺度的环境系统作为区域尺度评估的背景输入,以及 3 种迭代的全球尺

度环境系统(温带、热带、北极),但是后 2 种尺度的环境系统不用于化学品的风险评估。

由于数据的缺乏和时空分布的极大变异性,所有数据的输入存在一定程度的不确定性。在 EUSES 评估过程中,某些关键过程如人体暴露场景的估算中使用了“最差情况”的保守估计,即选择最坏情况下的数值作为模型参数和环境条件的输入数值,以避免对于潜在风险的低估。此外, EUSES 在估算 PEC 值时,考虑到时空变异、模型简化等原因引起的不确定性,建议使用概率分布替代单一赋值来确定参数,从而增加风险评估的可靠性^[56]。

2.4.3 CalTOX 模型

CalTOX 模型是由美国加州环保局(California Environmental Protection Agency)开发的 Level III 级别的多介质环境逸度模型,旨在将暴露风险与土壤污染水平相关联,对土壤及毗邻介质进行模拟并评估健康风险。模型环境介质包括大气、表层土壤、植物叶子、植物叶子表面、根际土壤、包气带土壤、地表水、沉积物;模型有 3 个运行模块,分别为多介质迁移转化模型、暴露场景模型,以及用于量化和评估参数变异性和不确定性的组件,并内嵌 Crystal ball 软件工具,方便运行蒙特卡罗(Monte Carlo)模拟^[57-59]。

多介质迁移转化模型是一种动态模型,用于评估土壤中污染物的时变浓度和释放至其他介质中的时变浓度。值得注意的是,其模拟时间尺度较长,一般为数月至数年,当时间小于一个月时模拟结果不确定性较高。模型所需参数包括摩尔质量、 K_{ow} 、沸点、水溶性、亨利常数、蒸气压、纯水相和空气相中的扩散系数、介质间的分配系数(如 K_d 、 K_{oc})、介质特异性转化速率以及包括气象、水文、土壤性质在内的环境参数等。

暴露场景模型细分了 23 种健康暴露路径,以估计危险物质释放源附近的人群平均每日潜在暴露剂量,是接触介质中的暴露浓度与摄入因子的乘积。暴露模型所需参数有:暴露持续时间、解剖学特性、饮食特性、膳食消费习惯、活动模式和暴露时间、家庭参数、人体相关参数、动植物产品相关参数。CalTOX 模型基于暴露持续时间(Exposure Duration, ED)、土壤中初始浓度 $C_s(0)$ 建立了个体生命周期风险分布函数,公式如下:

$$H(ED) = C_s \times \left\{ \sum_j \sum_{k \text{ environ-mental media}} \sum_{i \text{ exposure media}} [Q_i(ADD_{ijk})] \times \left(\frac{ADD_{ijk}}{ED \times C_s} \right) \times \int_0^{ED} \Phi[C_s(0) \rightarrow C_k, t] dt \right\}$$

表4 常用环境逸度风险评估模型的对比
Table 4 Comparison among common risk assessment models based on environmental fugacity

模型	暴露介质	适用化合物	时空尺度	风险表征	局限性
Model name	Exposure media	Applicable compounds	Spatial and temporal scale	Risk characterization	Limitations
RAIDAR	大气、水体、土壤、沉积物、沿海水域、水生生物、陆生生物 Air, water, soils, sediments, marine near-shore waters, aquatic organisms, terrestrial organisms	非电离有机化学品或电离程度有限的化学品 Non-ionizing organic chemicals or chemicals with limited ionization	区域尺度, 建议规模 为 10^5 km^2 Regional scale, recommended size is 10^5 km^2	风险评估因子(RAF)由实际排放速率(E_A)和临界排放速率(E_C)的比值推导出 Risk assessment factor (RAF) is derived from the ratio of actual emission rate (E_A) to critical emission rate (E_C)	一定程度上简化了化学品的环境行为,且评估化学品的“远场”影响,未包括室内或工厂环境的“近场”暴露情境 It simplifies the environmental behavior of chemicals and assesses the “far-field” impact of chemicals, not including “near-field” exposure scenarios such as indoor or factory environments
EUSES	大气、水体、土壤、沉积物、污水处理厂、捕食者 Air, water, soils, sediments, wastewater treatment plants, predators	非电离有机化学品、非难溶性物质、非石油类物质 Non-ionizing organic chemicals, non-insoluble substances, non-petroleum substances	个人、局部、区域; 长期或短期效应评估 Individual, local, region; long-term or short-term effect assessment	通过风险特征比(RCR)表征物质暴露评估与效应评估结果 Characterized exposure assessment and effect assessment of chemicals by risk characterization ratios (RCR)	无输入数据质量控制模块; 某些过程公式需要进一步完善; 没有考虑农药和杀生物剂风险 No input data quality control module; some process formulas need to be further refined; risk of pesticides and biocides are not considered
CalTOX	大气、表层土壤、植物叶子、植物叶子表面、根际土壤、包气带土壤、地表水、沉积物 Air, ground-surface soil, plant leaves, plant leaf surfaces, root-zone soil, vadose-zone soil, surface water, sediments	非电离有机化学品和无机化学品 Non-ionizing organic chemicals, inorganic chemicals	洲际; 水域面积小于10%; 模拟时间为数月甚至数年 Continent; landscapes in which water occupies less than 10% of the land surface area; simulation period is from months to decades	基于暴露时间(ED)与土壤中初始浓度($C_s(0)$)建立个体生命周期风险表征(H) 建立个体生命周期风险表征(H) 建立个体生命周期风险表征(H) Establishing individual life cycle risk characterization (H) based on exposure time (ED) and initial concentration in soil ($C_s(0)$)	不可用于表面活性剂和挥发性金属; 存在时间范围限制以及空间限制, 其仅适用于水体占比不超过10%的环境系统 Not available for surfactants and volatile metals, temporal and spatial range limited, only for landscapes in which water occupies less than 10% of the land surface area

其中, $\Phi[C_s(0) \rightarrow C_k, t]$ 为多介质离差函数, 表示将土壤中初始浓度 $C_s(0)$ 转变为某一时间内的介质中的浓度 C_k ; ADD_{ijk}/C_k 为单位剂量因子, 是由介质 i 和路径 j (吸入、摄食、皮肤吸收)、环境区间浓度 C_k 推导出的平均每日潜在剂量; $Q_j(ADD_{ijk})$ 为剂量-效应函数。

CalTOX 功能全面, 应用广泛, 但是也存在一定的限制性。其适用于分子型有机化学品和无机化学品在土壤和沉积物中的线性可逆分布, 不可用于表面活性剂和挥发性金属; 存在时间范围限制以及空间限制, 其仅适用于水体占比不超过 10% 的环境系统。

3 环境逸度模型的构建、优化与应用验证

使用环境逸度模型模拟预测化学品环境暴露与行为归趋往往需要输入大量的参数, 由于化学品的类别和本身理化性质的差异、不同地域的环境条件和生物区系等变化多端, 以及各个国家和地区的化学品监管法规与排放控制的影响, 导致逸度模型对于各类化学品环境暴露行为的模拟结果和定量表征

的差异^[60-61]。这种情况下应当对环境逸度模型进行合理构建、参数优化与应用验证。Mackay 等^[62]提倡建立一套通用的化学品暴露评估流程, 其有助于化学品暴露评估研究的国际比较与合作。

化学品暴露评估可经由以下 5 个步骤完成:

(1) 化学品分类: 根据化学品的理化性质和在各相内的分配性质分类, 选择适当的模型(表 5)。当前多数逸度模型可模拟一、二、三类物质, 然而模型对于四类和五类物质的预测评估较为困难。

(2) 获取排放数据: 在这一过程中获取化学品的生产(进口)、使用等商业流通信息, 以及获得化学品背景浓度的流入和流出、人类活动造成的排放浓度等信息。

(3) 化学品归趋评估: 该阶段评估化学品在一般环境条件(25 °C)下的相间迁移、生物富集、停留与降解等一般行为以及归趋, 主要作用是表征化学品自身理化性质对其行为的影响。另外值得注意的是该阶段的评估并未包含代谢产物和降解产物, 仅考虑物质当前的形态和特性。

表 5 化学品分类与适用的逸度模型^[60]

Table 5 Chemical classification and applicable fugacity models^[60]

类型 Category	特点 Characteristic	所需分配系数 Partitioning data required	平衡标准 Equilibrium criterion	举例 Examples
一类 Category 1	可分配至所有相中 The substance partitions into all phases	水溶性、脂溶性、亨利系数、 K_{OW} Water solubility, lipid solubility, Henry's law constant, K_{OW}	逸度方法 Fugacity approach	氯苯、PCBs Chlorobenzene, PCBs
二类 Category 2	难挥发性物质 Involatile substances	水溶性、脂溶性、固体表面分配系数、有机碳分配系数 Water solubility, lipid solubility, partition coefficients to solid surfaces, organic carbon partition coefficients	等量浓度方法 Aquivalence approach	非挥发性有机物 Non-volatile organic chemicals
三类 Category 3	强疏水性物质 Insoluble substances	空气-固体分配系数、纯相物质-固体分配系数 Partition coefficient to solids from air or a pure phase	逸度方法 Fugacity approach	长链烷烃 Long-chain hydrocarbons
四类 Category 4	难挥发、强疏水性物质 Involatile and insoluble substances	纯相对不同固体的吸附性质 Sorptive properties from a pure phase to various solids	— ¹	金属元素、矿物质 Metal elements, minerals
五类 Category 5	形态可变物质 Spacing chemicals	所有形态的分配数据 Partitioning data for all species	等量浓度方法 ² Aquivalence approach ²	金属有机物 Organic metal

注: 1 一般逸度模型不适用于该类物质; 2 模型机理尚未研究确定, 可能为等量浓度方法。PCBs 为多氯联苯。

Note: 1. The general fugacity model does not apply to this kind of substances. 2. The model mechanism has not been determined and may be an equivalence approach. PCBs stand for polychlorinated biphenyls.

(4)区域或远场评估:在该阶段评估化学品在 $10^4 \sim 10^6 \text{ km}^2$ 范围内的归趋,条件参数重点考虑了环境特征对物质归趋的影响,通过输入排放数据可以计算化学品在模拟的各环境介质中的浓度,但是该数值是化学品在该介质中的平均浓度,为了更准确地表征某局部地区污染物的行为,通常需要进行更进一步的局部评估。

(5)局部或近场评估:评估化学品在小范围内的高暴露程度介质或局部地区的行为和归趋,包括空气、水体、土壤以及污水厂等特定环境区间的模拟。

在对评估物质和区域环境建模并模拟分析后,应当对模型进行校准与验证。模拟结果的准确性可以通过以下3个指标进行评估^[63-64]。

(1)模拟值和实测值之间的总差值用均方根误差(RMSE)表示:

$$\text{RMSE} = \frac{100}{\bar{O}} \sqrt{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2 / n}$$

式中 O_i 为实测值, \bar{O} 为观测均值, P_i 为模拟值, n 为观测总数。RMSE值越小表示模拟值与实测值越吻合。

(2)模型模拟值与实测值均值的比较用模型效率(EF)表示:

$$\text{EF} = \frac{(\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2 - \sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2)}{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2}$$

式中 O_i 为实测值, \bar{O} 为实测均值, P_i 为模拟值, n 为实测总数。EF值在 ± 1 之间,正值表示模拟值更好地描述了趋势,负值表示实测值均值更好地描述了趋势。

(3)模拟值与实测值的相关程度用相关系数(r)来表示:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})(P_i - \bar{P})}{(\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2)^{1/2} (\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2)^{1/2}}$$

式中 O_i 为实测值, \bar{O} 为实测均值, P_i 为模拟值, \bar{P} 为模拟均值, n 为实测总数。 r 值越接近1,表明相关程度越高。

需要注意的是,由于物质在环境区间存在一定程度日变性与时变性,由此引发的浓度波动现象将会对模拟值与实测值的准确性同时提出挑战。模型初始浓度与作为验证对比的实测值的来源可以是现场采样或文献报道,但2种方法都无法完全保证可真实地反映实际情况。在获取浓度数据的现场采样

过程中,传统的瞬时采样(grab sampling)采集的是某时某点的浓度,不能反映污染物浓度波动的场景,例如漏失某段时间内的污染事件或恰好捕捉一次突发污染事件,从而过低或过高地估计污染水平。时间累积采样技术(time-integrated sampling),例如以被动式采样技术(passive sampling)为代表,其采集测定的是时间加权平均(time-weighted average)浓度,更适合表征污染物连续暴露一定时间周期(周、月甚至年)的环境浓度水平。以STP模型为例,化学品进水与出水浓度可由被动式采样获得,进水浓度作为模型初始浓度进行归趋模拟,出水浓度可作为实测值与模拟结果进行对比,从而可以提升模型验证的准确性。

由于参数的不确定性、模型的不确定性以及情景的不确定性等原因,会造成模拟结果的不确定性。所以采用环境逸度模型进行化学品归趋及行为模拟时必须进行敏感性分析和不确定性分析,以提升结果的可靠程度^[65-67]。张璐璐等^[63]应用AQUATOX模型对白洋淀湖区多溴联苯醚进行生态风险评价研究,采用拉丁超立方体抽样方法进行敏感性分析,结果表明AQUATOX模型对温度条件极为敏感。Lang等^[68]应用IV级逸度模型模拟了珠江三角洲地区多环芳烃(PAHs)在各介质中浓度的季节性变化,研究对通过敏感性分析筛选出的参数进行蒙特卡洛分析,结果表明温度和降雨量是PAHs浓度分布和通量的最大影响因素。Hauck等^[37]利用SimpleBox模型对欧洲地区苯并[α]芘在环境介质中的分布进行模拟,并采用蒙特卡洛方法进行不确定性分析,结果表明排放量和体积是空气和水体区间中的关键影响参数。

4 研究展望

随着人们对于环境系统认识的加深,环境逸度模型在化学品的环境暴露和风险评估方面的应用需求越来越高。模型复杂性的增加有助于提升模型的模拟能力,但是相关参数的增加势必会引起模拟结果误差的增加。目前就如何提升模型模拟能力与保证化学品行为与归趋的预测准确度之间提出了更高的要求。

(1)环境逸度模型应当在易于理解和使用的原则上继续进行更新与完善,扩展其适用性,满足更多科研人员与管理机构的不同类型的应用需求。基于环境条件参数和化学品理化参数进行归趋模拟的逸度模型对于环境参数有较高要求,而具有对地理信息进行获取、更新、分析与存储的GIS系

统将在环境逸度模型的应用中发挥重要作用,使之能够应用于更多场景的模型。

(2)逸度模型的使用对于化学品理化参数的准确性有较高的要求。鉴于目前大量的商业化学品需要确定相关理化参数,而相关报导和实验数据却相对较少,获得模型所需的准确参数仍是一个巨大的挑战。而定量结构与活性关系(Quantitative Structure-Activity Relationship, QSAR)研究可由分子构效关系推导目标物质的理化性质,对于环境模型数据库的完善发挥重要作用。

(3)通过敏感性分析和不确定性分析可以确定敏感性参数,提升模拟结果精确度,在模型应用中敏感性分析和不确定性分析将继续发挥关键作用。

(4)模型的验证与参数优化应当进一步完善,与时间累积采样技术结合是未来发展的一个方向。通过时间累积采样技术可以获得环境介质中的时间加权平均浓度,适于作为输入参数并进行模型验证,为模型的应用提供了方法。

通讯作者简介:许宜平(1979—),女,博士,副研究员,硕士生导师,主要从事水生态毒理学与环境风险评估研究。

参考文献(References):

- [1] 许晶晶,张圣虎,刘济宁,等. 逸度模型在化学品暴露预测中的应用与展望[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(11): 94-98, 104
Xu J J, Zhang S H, Liu J N, et al. Application and prospects of fugacity models in chemicals exposure prediction [J]. Environmental Science and Technology, 2014, 37(11): 94-98, 104 (in Chinese)
- [2] Hendriks A J. How to deal with 100,000+ substances, sites, and species: Overarching principles in environmental risk assessment [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(8): 3546-3547
- [3] Van Der Wielen A. REACH: Next step to a sound chemicals management [J]. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2007, 17: S2-S6
- [4] Kawamoto K, MacLeod M, Mackay D. Evaluation and comparison of multimedia mass balance models of chemical fate: Application of EUSES and ChemCAN to 68 chemicals in Japan [J]. Chemosphere, 2001, 44(4): 599-612
- [5] 中华人民共和国环境保护部. 新化学物质环境管理办法[EB/OL]. (2010-01-19) [2018-01-22]. <http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bl/201002/t20100201-185231.htm>.
- [6] Mackay D. Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach [M]. CRC Press, 2001: 6-147
- [7] 张丽,戴树桂. 多介质环境逸度模型研究进展[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(1): 97-99
Zhang L, Dai S G. Reviews of multimedia environmental fugacity models [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 28(1): 97-99 (in Chinese)
- [8] Zhang R R, Zhan C S, He Z P, et al. Review of environmental multimedia models [J]. Environmental Forensics, 2012, 13(3): 216-224
- [9] Lewis G N. The law of physico-chemical change [J]. Proceedings of the American Academy of Arts & Sciences, 1901, 37(3): 49-69
- [10] 贺莹莹,李雪花,陈景文. 多介质环境模型在化学品暴露评估中的应用与展望[J]. 科学通报, 2014, 59(32): 3130-3143
He Y Y, Li X H, Chen J W, et al. Use of multimedia environmental models in chemical exposure assessments [J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(32): 3130-3143 (in Chinese)
- [11] Bates M L, Bigot M, Cropp R A, et al. On the formulation of environmental fugacity models and their numerical solutions [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2016, 35(9): 2182-2191
- [12] Asif Z, Chen Z. Examining screening-level multimedia models through a comparison framework for landfill management [J]. Environmental Management, 2016, 57(1): 229-236
- [13] Mackay D, Paterson S, Schroeder W H. Model describing the rates of transfer processes of organic chemicals between atmosphere and water [J]. Environmental Science & Technology, 1986, 20(8): 810-816
- [14] Reuber B, Mackay D, Paterson S, et al. A discussion of chemical equilibria and transport at the sediment-water interface [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 1987, 6(10): 731-739
- [15] Eisenreich S J. The Chemical Limnology of Nonpolar Organic Contaminants: Polychlorinated Biphenyls in Lake Superior [M]// Hites R A, Eisenreich S J. Sources and Fates of Aquatic Pollutants. American Chemical Society, 1987: 393-469
- [16] Diamond M L, Mackay D, Cornett R J, et al. A model of the exchange of inorganic chemicals between water and sediments [J]. Environmental Science & Technology, 1990, 24(5): 713-722
- [17] Mackay D, Joy M, Paterson S. A quantitative water, air, sediment interaction (QWASI) fugacity model for describing the fate of chemicals in lakes [J]. Chemosphere, 1983, 12(7): 981-997

- [18] Mackay D, Paterson S, Joy M. A quantitative water, air, sediment interaction (QWASI) fugacity model for describing the fate of chemicals in rivers [J]. *Chemosphere*, 1983, 12(9-10): 1193-1208
- [19] Webster E, Lian L, Mackay D, et al. Application of the quantitative water air sediment interaction (QWASI) model to the Great Lakes [R]. the Lakewide Management Plan (LaMP) Committee, Canadian Environmental Modelling Centre, 2005
- [20] 刘信安, 吴昊, Charles Q Jia, 等. 湖泊和水库中甲基汞行为的多介质模型研究[J]. *环境科学与技术*, 2004, 27(6): 9-11
Liu X A, Wu H, Jia C Q, et al. Multimedia environmental model of mercury behavior in a generic lake and reservoir system [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 27(6): 9-11 (in Chinese)
- [21] Woodfine D G, Seth R, Mackay D, et al. Simulating the response of metal contaminated lakes to reductions in atmospheric loading using a modified QWASI model [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(9): 1377-1388
- [22] Xu F L, Qin N, Zhu Y, et al. Multimedia fate modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lake Small Baiyangdian, Northern China [J]. *Ecological Modelling*, 2013, 252: 246-257
- [23] Mackay D, Di Guardo A, Paterson S, et al. Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15(9): 1627-1637
- [24] Hughes L, Mackay D, Powell D E, et al. An updated state of the science EQC model for evaluating chemical fate in the environment: Application to D5 (decamethylcyclopentasiloxane) [J]. *Chemosphere*, 2012, 87(2): 118-124
- [25] 汤亚飞, 王焰新, 蔡鹤生. 地表水环境中农药迁移与归宿[J]. *武汉化工学院学报*, 2005(4): 13-15, 22
Tang Y F, Wang Y X, Cai H S. Transportation and fate of pesticide in surface water environment [J]. *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology*, 2005(4): 13-15, 22 (in Chinese)
- [26] Webster E, Mackay D, Di Guardo A, et al. Regional differences in chemical fate model outcome [J]. *Chemosphere*, 2004, 55(10): 1361-1376
- [27] Woodfine D, MacLeod M, Mackay D. A regionally segmented national scale multimedia contaminant fate model for Canada with GIS data input and display [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 119(3): 341-355
- [28] Kong D, Macleod M, Li Z, et al. Effects of input uncertainty and variability on the modelled environmental fate of organic pollutants under global climate change scenarios [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(9): 2086-2093
- [29] Macleod M, Mackay D. An assessment of the environmental fate and exposure of benzene and the chlorobenzenes in Canada [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(8): 1777-1796
- [30] Schoorl M, Hollander A, van de Meent D. SimpleBox 4.0: A multimedia mass balance model for evaluating the fate of chemical substances [R]. Bilthoven: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), 2016
- [31] Hollander A, Schoorl M, van de Meent D. SimpleBox 4.0: Improving the model while keeping it simple ... [J]. *Chemosphere*, 2016, 148: 99-107
- [32] van de Meent D. SIMPLEBOX: A generic multimedia fate evaluation model [R]. Bilthoven: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), 1993
- [33] Hollander A, Sauter F, Hollander H D, et al. Spatial variance in multimedia mass balance models: Comparison of LOTOS-EUROS and SimpleBox for PCB-153 [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(7): 1318-1326
- [34] Hauck M, Huijbregts M A J, Hollander A, et al. Modeled and monitored variation in space and time of PCB-153 concentrations in air, sediment, soil and aquatic biota on a European scale [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(18): 3831-3839
- [35] Jantunen L M, Bidleman T. Air-water gas exchange of hexachlorocyclohexanes (HCHs) and the enantiomers of α -HCH in Arctic regions [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, 101(D22): 28837-28846
- [36] 吴磊, 谢绍东. 应用 EQC 模型评估灭蚊灵和十氯酮的环境归趋[J]. *环境科学研究*, 2007, 20(5): 52-58
Wu L, Xie S D. An assessment of the environmental fates of mirex and chlordecone using EQC model [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 20(5): 52-58 (in Chinese)
- [37] Hauck M, Huijbregts M A, Armitage J M, et al. Model and input uncertainty in multi-media fate modeling: Benzo[a]pyrene concentrations in Europe [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(6): 959-967
- [38] Clark B, Henry J G, Mackay D. Fugacity analysis and model of organic-chemical fate in a sewage-treatment plant [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(6): 1488-1494
- [39] Struijs J, Stoltenkamp J, van de Meent D. A spreadsheet-based box model to predict the fate of xenobiotics in a municipal wastewater treatment plant [J]. *Water Research*, 1991, 25(7): 891-900
- [40] Olofsson U, Lundstedt S, Haglund P. Behavior and fate of anthropogenic substances at a Swedish sewage treatment

- plant [J]. *Water Science and Technology*, 2010, 62(12): 2880-2888
- [41] Seth R, Webster E, Mackay D. Continued development of a mass balance model of chemical fate in a sewage treatment plant [J]. *Water Research*, 2008, 42(3): 595-604
- [42] Hannah S A, Austern B M, Eralp A E, et al. Comparative removal of toxic pollutants by six wastewater treatment processes [J]. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1986, 58(1): 27-34
- [43] Struijs J. SimpleTreat 4.0: A model to predict fate and emission of chemicals in wastewater treatment plants: Background report describing the equations [J]. Bilthoven: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), 2014
- [44] 周林军, 冯洁, 刘济宁, 等. 污水处理厂中化学品暴露预测模型研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(8): 68-74
Zhou L J, Feng J, Liu J N, et al. Models of exposure prediction for chemicals in the sewage treatment plant: A review [J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 38(8): 68-74 (in Chinese)
- [45] Struijs J, van de Meent D, Schowanek D, et al. Adapting SimpleTreat for simulating behaviour of chemical substances during industrial sewage treatment [J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 619-627
- [46] Franco A, Struijs J, Gouin T, et al. Evolution of the sewage treatment plant model SimpleTreat: Applicability domain and data requirements [J]. *Integrated Environmental Assessment & Management*, 2013, 9(4): 560-568
- [47] Lautz L S, Struijs J, Nolte T M, et al. Evaluation of SimpleTreat 4.0: Simulations of pharmaceutical removal in wastewater treatment plant facilities [J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 870-876
- [48] Clark K E, Gobas F A P C, Mackay D. Model of organic chemical uptake and clearance by fish from food and water [J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, 24(8): 1203-1213
- [49] Campfens J, Mackay D. Fugacity-based model of PCB bioaccumulation in complex aquatic food webs [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(2): 577-583
- [50] Arnot J A, MacKay D, Webster E, et al. Screening level risk assessment model for chemical fate and effects in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(7): 2316-2323
- [51] Gouin T, van Egmond R, Price O R, et al. Prioritising chemicals used in personal care products in China for environmental risk assessment: Application of the RAIDAR model [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 165(6): 208-214
- [52] Arnot J A, MacKay D. Policies for chemical hazard and risk priority setting: Can persistence, bioaccumulation, toxicity, and quantity information be combined? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 4648-4654
- [53] Arnot J A. Exposure and Risk Assessment Modeling to Screen and Prioritize Commercial Chemical Inventories [M]// Simeonov L I, Hassani M A (eds.). *Exposure and Risk Assessment of Chemical Pollution—Contemporary Methodology*. Springer Netherlands, 2009: 93-109
- [54] Lijzen J P A, Rikken M G J. EUSES: European Union system for the evaluation of substances, version 2.0, background report [R]. Bilthoven: National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), 2004
- [55] van de Meent D, Quik J T, Traas T. Identification and preliminary analysis of update needs for EUSES [R]. Bilthoven: National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), 2014
- [56] 段宁, 程胜高, 吴克明. 基于输入数据的化学物质环境风险评价多介质模型的选用[J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(34): 11206-11207
Duan N, Cheng S G, Wu K M. Selection of multimedia models for environmental risk assessment of chemicals based on the input data [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2007, 35(34): 11206-11207 (in Chinese)
- [57] McKone T E. CalTOX, a multimedia total exposure model for hazardous-waste sites; Part 1, Executive summary [R]. California, CA (United States): Lawrence Livermore National Laboratory, 1993
- [58] McKone T E, Enoch K G. CalTOX (registered trademark), A multimedia total exposure model spreadsheet user's guide. Version 4.0 (Beta) [R]. Lawrence Berkeley National Laboratory, 2002
- [59] Jorgensen S E, Gromiec M J. (eds.). *Developments in Environmental Modelling* [M]. Elsevier, 2016: 13-392
- [60] Mackay D, Di Guardo A, Paterson S, et al. Assessing the fate of new and existing chemicals: A five-stage process [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15(9): 1618-1626
- [61] Mackay D, Di Guardo A, Paterson S, et al. Assessment of chemical fate in the environment using evaluative, regional and local-scale models: Illustrative application to chlorobenzene and linear alkylbenzene sulfonates [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15(9): 1638-1648
- [62] Macleod M, Mackay D. An assessment of the environmental fate and exposure of benzene and the chloroben-

- zenes in Canada [J]. *Chemosphere*, 1999, 38 (8): 1777-1796
- [63] 张璐璐, 刘静玲, 张少伟, 等. 基于 AQUATOX 模型的白洋淀湖区多溴联苯醚(PBDEs)的生态效应阈值与生态风险评估研究[J]. *生态毒理学报*, 2014, 9(6): 1156-1172
- Zhang L L, Liu J L, Zhang S W, et al. AQUATOX model for ecological threshold and ecosystem risk assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Baiyangdian Lake ecosystems [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(6): 1156-1172 (in Chinese)
- [64] Smith P, Smith J U, Powelson D S, et al. A comparison of the performance of nine soil organic matter models using datasets from seven long-term experiments [J]. *Geoderma*, 1997, 81(1-2): 153-225
- [65] Suter G W I, Efromyson R A, Sample B E, et al. *Ecological Risk Assessment for Contaminated Sites* [M]. Lewis Publishing Company, 2000: 532-538
- [66] 郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 等. 基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评估[J]. *环境科学*, 2012, 33(4): 1091-1097
- Guo G H, Wu F C, He H P, et al. Uncertainty characterization approaches for ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon in Taihu Lake [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(4): 1091-1097 (in Chinese)
- [67] Earnshaw M R, Jones K C, Sweetman A J. A first European scale multimedia fate modelling of BDE-209 from 1970 to 2020 [J]. *Environment International*, 2015, 74: 71-81
- [68] Lang C, Tao S, Wang X, et al. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Pearl River Delta Region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41 (37): 8370-8379 ◆