DOI: 10.11766/trxb202211040517

邓继宝,项大洲,林伯正,胡小婕,王贺飞,高彦征.基于文献数据的 PAHs 生态安全土壤环境基准研究[J].土壤学报,2024,61 (3): 757-769.

DENG Jibao, XIANG Dazhou, LIN Bozheng, HU Xiaojie, WANG Hefei, GAO Yanzheng. Soil Environmental Criteria of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Ecological Security Based on Literature Data[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61 (3): 757–769.

基于文献数据的 PAHs 生态安全土壤环境基准研究*

邓继宝,项大洲,林伯正,胡小婕,王贺飞[†],高彦征 (南京农业大学土壤有机污染控制与修复研究所,南京 210095)

摘 要:多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)具有致癌、致畸、致突变等"三致"效应,其造成的土壤污染问题受到世界各国的强烈关注。然而我国基于生态安全的土壤风险筛选值和管控标准仍未确立,致使当前土壤生态安全风险评估仍无据可依。通过系统调研国内外土壤中 PAHs 的生态毒性研究结果,针对 16 种优先控制 PAHs,筛选获得 248 组毒性数据(Effect concentration₁₀, EC₁₀和 No observed effect concentration, NOEC),并利用物种敏感性分布法推导出不同用地方式下各 PAH 的生态安全土壤环境基准。不同用地方式下各 PAH 的生态安全土壤环境基准分别为 1.00~10.60 mg·kg⁻¹(自然保护地和农用地)、1.03~25.44 mg·kg⁻¹(公园用地)、1.12~51.00 mg·kg⁻¹(住宅用地)、1.20~68.41 mg·kg⁻¹(商服及工业用地)。该研究结果可为我国土壤生态安全环境质量标准的制定和 PAHs 污染土壤的生态风险评估提供数据支撑和方法指导。 关键词:土壤;多环芳烃;物种敏感性分布法;生态安全土壤环境基准

Soil Environmental Criteria of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Ecological Security Based on Literature Data

DENG Jibao, XIANG Dazhou, LIN Bozheng, HU Xiaojie, WANG Hefei[†], GAO Yanzheng

(Institute of Organic Contaminant Control and Soil Remediation, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: [Objective] Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have carcinogenic, teratogenic, and mutagenic effects, and soil PAH pollution has become a world-wide problem. However, ecological soil screening and controlling levels (Eco-SSCLs) for PAHs in China have not yet been established. Thus, soil ecological security risk assessment is still unsubstantiated. [Method] Here, we systematically investigated the research outcomes in related fields at home and aboard, and screened out 248 toxicity data (Effect concentration₁₀, EC₁₀ and No observed effect concentration, NOEC) of 16 pri-control PAHs listed in USEPA. The species sensitivity distributions were developed by a series of cumulative distribution functions, and were successfully used to derive soil environmental criteria of each PAH (PAH-SEC) for ecological security under different land use types. [Result] The

^{*} 国家重点研发计划项目(2021YFC1809100)、国家自然科学基金项目(42207025)和江苏省科技计划专项(BK20221025)资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China(No. 2021YFC1809100), the National Natural Science Foundation of China (No. 42207025), and the Jiangsu Provincial Key Research and Development Plan (No. BK20221025)

 ^{*} 通讯作者 Corresponding author, E-mail: wanghefei@njau.edu.cn
 作者简介:邓继宝(1995—),男,河南信阳人,博士研究生,主要从事土壤生态安全研究。E-mail: 2021203019@stu.njau.edu.cn
 收稿日期: 2022-11-04;收到修改稿日期: 2023-01-12;网络首发日期(www.cnki.net): 2023-04-03

PAH-SEC values under different land use types were $1.00-10.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (natural reserve and agricultural land), $1.03-25.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (parkland), $1.12-51.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (residential land), $1.20-68.41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (commercial service and industrial land). Conclusion The results can provide data support for the formulation of soil environmental quality standards for ecological security, and offer bases for ecological risk assessment of PAHs polluted soil.

Key words: Soil; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Species sensitivity distribution; Soil environmental criteria for eco-security

多环芳烃(PAHs)是典型的持久性有机污染物。 据 2017 年的统计, PAHs 全球的年排放量可达到 50.2 万吨,中国每年排放约15万吨 PAHs。PAHs 具有致 癌、致畸、致突变等"三致"效应,其造成的土壤 污染问题受到世界各国的强烈关注[1-3]。美国环境保 护署(USEPA)已将 16 种 PAHs 列入优先控制污染 物名单,我国生态环境部在优先控制污染物名单中 也列出了 7 种 PAHs^[4]。表 1 总结了 16 种 PAHs 的结 构和理化性质。从表1可看出,随着分子量的增大, PAHs 芳环数量增加,水溶性明显降低。目前,我国 已建立基于农产品和人居环境安全的风险管控标 准,然而基于生态安全的土壤风险筛选值和管控标 准仍未确立,造成土壤生态安全风险的评估仍无据 可依的窘境。因此,加强生态安全土壤环境基准研 究,对更好地防控土壤 PAHs 污染、评估其生态风 险具有十分重要的意义。

有机污染物 PAHs 等污染物的生态安全土壤环 境基准是科学制定其土壤风险筛选值的基础^[5-7]。学 者们开发了多种方法用以建立生态安全土壤环境基

准,其中运用广泛的有物种敏感性分布法 (Species sensitive distribution, SSD)、评估因子法(Assessment factor, AF)和相平衡分配法(Equilibrium partitioning approach, EqPA)3种^[8-11]。3种方法各有对应的应 用范围,当污染物毒性数据库足够丰富(通常指有 10~15个以上,包含至少8个不同生物种类的毒性 数据)时,适用于 SSD 法;当毒性数据库的生物种 类和营养级别单一,且数据库较小(不超过10个) 时,可选择 AF 法; 当污染物陆生生物的毒性数据 库缺失时,可考虑采用 EqPA 法。AF 法和 EqPA 法 较为简单,且毒性数据库较小^[12],其推导建立的土 壤环境基准误差较大。基于 SSD 曲线的统计学外推 法首先根据剂量--效应关系估算污染物毒性效应数 据,分别依据生态物种和生态过程的最佳拟合函数 曲线计算不同生态保护水平下的危害浓度(x% Hazardous concentration, HC_x), 并选择不同的外推 方法估算预测无效应浓度(Predicted no-effect concentration, PNEC), 将获得的 PNEC 值用于生态 安全土壤环境基准值的推导和建立[13-16]。

Table 1Structure and properties of 16 USEPA PAHs						
		分子量	结构于	水溶性	亨利常数	
PAHs	CAS	Molecular	5月1913	Water solubility/	$Log K_{ow}$	Henry's constant/
		weight	Structurar formula	$(\ \mu g{\cdot}L^{-1}\)$		$(\operatorname{Pa}{\cdot}\mathrm{m}^{3}{\cdot}\mathrm{mol}^{-1})$
萘	91-2-3	128.17		31 900	3.34	50.4
Naphthalene						
苊	208-96-8	152.20		16 100	3.55	11.9
Acenaphthylene						
二氢苊	83-32-9	154.21		4 160	3.92	13.9
Acenaphthene						
芴	86-73-7	166.22		1 880	4.18	8.7
Fluorene						

表1 16种 USEPA PAHs 结构及性质

						续表
		分子量	结构式	水溶性		亨利常数
PAHs	CAS	Molecular	Structural formula	Water solubility/	Log <i>K</i> _{ow}	Henry's constant/
		weight		$(\mu g \cdot L^{-1})$		$(\operatorname{Pa} \cdot \mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1})$
菲	85-01-8	178.23		1 034	4.50	3.8
Phenanthrene						
茵	120-12-7	178.23		47	4.68	5.0
Anthracene						
花	129-00-0	202.25		124	4.96	1.2
Pyrene						
荧蒽	206-44-0	202.25		227	5.18	1.1
Fluoranthene						
苯并[a]蒽	56-55-3	228.29		10.21	5.91	0.47
Benzo[a]anthracene						
苯并[a]芘	50-32-8	252.31		1.50	6.13	0.06
Benzo[a]pyrene						
蘆	218-01-9	228.29		1.61	5.81	0.24
Chrysene						
苯并[k]荧蒽	207-08-9	252.31		0.93	6.11	0.06
Benzo[k]fluoranthene						
苯并[b]荧蒽	205-99-2	252.31		1.28	6.12	0.07
Benzo[b]fluoranthene						
苯并[g, h, i]苝 Benzo	191-24-2	276.33		0.31	6.22	0.03
[g, h, i]perylene						
一世光に「日本」と	52 50 2					0.02
年刊[a, h]愈 Dibenz	53-70-3	278.35		0.91	6.55	0.03
茚并[1, 2, 3-cd]芘	193-39-5	276.33		0.19	6.58	0.03
Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene						

本研究针对我国土壤 PAHs 的污染现状,系统 调研和筛选国内外 PAHs 的生态毒性效应数据,构 建 PAHs 生态毒性数据库,采用 SSD 法推导 16 种优 先控制 PAHs 的生态安全土壤环境基准,以期为我 国土壤的生态风险评估及土壤生态环境质量标准的 制定提供数据支撑和参考。

1 材料与方法

1.1 土壤 PAHs 毒性效应数据筛选与处理

PAHs 毒性效应数据主要选自国内外已出版发 行的数据库和文献资料。PAHs毒性数据库来源主要 包括美国环保署的ECOTOX毒性数据库(https://cfpub. epa.gov/ecotox)、爱思维尔(https://www. sciencedirect.com)、施 普 林 格 (https://link. springer.com) Web of Science (http://www. isiknowledge.com)、中国知网(http://www.cnki.net) 和荷兰国家公共卫生与环境研究所(RIVM)出版的 相关文献资料(https://www.rivm.nl/en)等。PAHs 毒性终点的选择优先参考国标 (GB/T 27851-2011^[17]; GB/T 31270.19-2014^[18]; GB/T 21809-2008^[19]; GB/T 31270.15-2014^[20]; GB/T 27854-2011^[21]; GB/T 27855-2011^[22]; GB/T 31270.16-2014^[23])推荐指标,若文献中无国标推荐指标,则 选择 OECD 或 ISO 土壤质量评价推荐指标。对于同 一供试土壤、同一物种得到的毒性效应数据,取其 几何平均值作为毒性数据。此外,本研究中 PAHs 的毒性效应浓度均根据外源添加量计算得到,不包 括试验土壤本底值部分,并选择依据剂量-效应关系 推导出的 EC10/NOEC (10%效应浓度/无观察效应浓 度)作为毒性数据,同时收集试验土壤的理化性质 数据。

从 34 篇英文文献和 10 篇中文文献中筛选到 9 种 PAHs 毒性数据,其余 7 种未收集到的 PAHs 毒性 数据(表 S1),采用毒性当量因子(Toxic equivalent factor, TEF)转换得到:选择苯并[a]芘 (Benzo[a]pyrene)作为基底参照物,设定其 TEF 值 为 1,7 种未收集到的苊(Acenaphthylene)、 (Chrysene)、苯并[b]荧蒽(Benzo[b]fluoranthene)、苯并[k]荧蒽(Benzo[k]fluoranthene)、二苯并[a,h] 蒽(Dibenz[a,h]anthracene)、苯并[g,h,i]苝 (Benzo[g, h, i]perylene)和茚并[1, 2, 3-cd]芘 (Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene)的TEF值分别是 0.001、 0.01、0.1、0.1、1、0.01、0.1^[24]。同时将来源于不 同理化性质土壤的PAHs毒性数据进行归一化处理, 标准土壤的性质为 pH = 6.5、土壤有机质(Soil organic matter, SOM)含量为 20 g·kg^{-1[25]}, 归一化 公式^[25]如下:

$$EC_X^{std} = EC_X^1 \times 10^{a(pH^{std} - pH^1) + b \log_{10} \left(\frac{SOM^{std}}{SOM^1} \right)}$$

式中, EC_X^{std} 为标准土壤条件下的 x%效应浓度; pH^{std} 为标准土壤条件下的土壤 pH; SOM^{std} 为标准土壤条 件下的土壤有机质; EC_X¹ 为实验土壤条件下的 x% 效应浓度; pH¹ 为实验土壤条件下的土壤 pH; SOM¹ 为实验土壤条件下的土壤有机质含量; a 和 b 为 pH 和 SOM 的权重,均赋值为 0.5。

1.2 毒性数据拟合与生态安全土壤环境基准值推导

选择常见的累积分布函数(Burr III、Logistic、 Log-normal、Log-logistic、Gamma 和 Weibull,表2) 拟合所筛选物种的 EC₁₀/NOEC 等毒性数据,获取 PAHs 的 SSD 曲线并比较其拟合精度。土壤生态保 护水平的设定是影响基于毒性数据累计概率分布方

表 2 累积分布函数

Table 2 Cumulative distribution	ution function for SSD curve
名称	函数
Name	Function
Burr III	$y = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{b}{x}\right)^c\right)^k}$
Logistic	$y = A_1 + \frac{(A_1 - A_2)}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p}$
Log-logistic	$y = \frac{1}{1 + \left(\frac{\beta}{x - \gamma}\right)^{\alpha}}$
Weibull	$y = 1 + e^{-\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha}}$
Gamma	$y = \frac{\Gamma_{x/\beta}(\alpha)}{\Gamma(\alpha)}$
Log-normal	$y = \Phi\left(\frac{\ln x + \mu}{\sigma}\right)$

法推导生态安全土壤环境基准的重要因素。本研究 中生态保护水平的划分参考了 2018 年中国生态环 境部印发的《生态安全土壤环境基准制定技术指南 (征求意见稿)》^[25]。依据得到的最优拟合函数曲线 计算不同生态保护水平下(p)的危害浓度 HC (1-p), 不同土地利用方式下的生态物种及生态过程保护水 平与危害浓度对应如下:自然保护地和农用地下需 保护 95%的生态物种和生态过程(HC₅);公园用地 要求保护 80%生态物种和生态过程,此时危害浓度 为 HC₂₀;住宅用地下保护 60%生态物种和生态过程 时的危害浓度是 HC₄₀;商服及工业用地下保护 50% 生态物种和生态过程时的危害浓度是 HC₅₀。

2 结 果

2.1 土壤 PAHs 毒性效应数据

从数据库和相关文献中筛选出 248 组包含 9 种 PAHs 的生物毒性效应数据(图1,图2),菲和芘的 数据量最多,分别为 57 组和 55 组,荧蔥和苯并[a] 芘的数据量次之,分别为 29 组和 30 组。其他数据 量包括萘 19 组、二氢苊 6 组、芴 24 组、蔥 17 组、 苯并[a]蔥 11 组。9 种 PAHs 具体数据情况如下:萘 最小的毒性数据为 2.70 mg·kg⁻¹,来源于白符跳 (*Folsomia candida*),最大的毒性数据为 101.50 mg·kg⁻¹,从小白菜(*Brassica campestris*)中 测出,两者相差近 40 倍。二氢苊的毒性数据主要来 源于莴苣(*Lactuca sativa*)和跳虫(*Folsomia fimetaria*),浓度范围是 1~76 mg·kg⁻¹。芴的暴露浓 度最大,为1029 mg·kg⁻¹,24 个收集到的毒性数据

的均值为 81.94 mg·kg⁻¹,其中,跳虫(Folsomia fimetaria)的敏感性最高。菲收集了 57 个生物毒性 数据, 是所有 PAHs 中最多的, 浓度范围为 6.14~ 827 mg·kg⁻¹, 平均浓度 77.89 mg·kg⁻¹。 蒽最小的毒 性数据为 3.60 mg·kg⁻¹, 来源于跳虫(Folsomia fimetaria),17 组毒性数据的平均浓度为 350.12 mg·kg⁻¹。 花最小的毒性数据是从白符跳(Folsomia candida) 中测出的 1.60 mg·kg⁻¹, 最大毒性数据是赤子爱胜蚓 (*Eisenia fetida*)的1000 mg·kg⁻¹。荧蒽最小的毒性 数据是油菜 (Brassica napus)的 3.04 mg·kg⁻¹,最大 毒性数据是鼠妇 (*Porcellio scaber*)的 801 mg·kg⁻¹。 苯并[a] 蒽最小的毒性数据出自栉水虱(Oniscus asellus),为 7.40 mg·kg⁻¹,最大毒性数据是跳虫 (Folsomia fimetaria)的 990 mg·kg⁻¹。苯并[a]芘的毒 性数据范围是 $1 \sim 947 \text{ mg·kg}^{-1}$, 平均浓度为 258.65 mg·kg⁻¹, 且赤子爰胜蚓(*Eisenia fetida*)在 所有受试物种中敏感性最高。

选择毒性数据量较大的菲、花和苯并[a]芘三种 PAHs,作为低、中、高环 PAHs 的典型代表,研究 PAHs 毒性数据与供试土壤理化性质的关系。如图 3 所示,供试土壤 pH 与菲(r = 0.360, P = 0.009)、 芘(r = 0.379, P = 0.006)和苯并[a]芘(r = 0.611, P = 0.005)的毒性数据呈明显的正相关,这可能是 因为较低的土壤 pH 条件提高了 PAHs 的生物有效 性,即在酸性土壤中较低的 PAHs 浓度便可引起生 物体较强的毒性效应,从而使所得出的 EC₁₀/NOEC 较低。SOM 含量与菲(r = 0.323, P = 0.015)、芘(r = 0.060, P = 0.672)和苯并[a]芘(r = 0.412, P = 0.079) 呈现正相关,可能是因为 SOM 含量的提高,



Fig. 1 Volume of PAHs toxicity data collected from the literature



Fig. 2 Exposure concentration of PAHs

降低生物有效态 PAHs 的含量,需要更多 PAHs 才能 引起生物体的毒性效应,从而增大了 EC₁₀/NOEC。

2.2 物种敏感性分布曲线

采取常见的几种模型对土壤中 16 种 PAHs 的毒

性效应数据进行拟合,发现仅模型 BurrⅢ和 Logistic 拟合收敛,两模型的拟合结果见图 4,两模型对毒 性效应数据的拟合优度如表3所示。由表3可看出, BurrⅢ和 Logistic 模型均能成功拟合收集的 16 种 PAHs 的毒性效应数据, BurrⅢ模型对苊、芘和苯并 [a] 蔥等毒性数据的拟合参数 R^2 高于 Logistic 模型, 说明 Burr Ⅲ模型的拟合度更好。Logistic 模型对其余 13 种 PAHs 的毒性效应数据拟合效果更佳。因此, 后续推导过程使用 BurrⅢ模型拟合苊、芘和苯并[a] 蔥的毒性效应数据,选用 Logistic 模型拟合其余 13 种 PAHs 的毒性效应数据。模型 Burr Ⅲ和 Logistic 拟合的 SSD 曲线存在一定的差异,可能导致推导 出的基准值有所差异。如萘的 SSD 曲线的前部分 中,模型 Logistic 的拟合曲线位于模型 Burr Ⅲ 的拟 合曲线上方,导致模型 Burr III 推导的基准值更为 保守,同样的现象在荧葱、菌和苯并[g,h,i] 花中 也有体现。

2.3 不同用地方式下各 PAH 的生态基准

在确定土壤生态风险筛选值时,要根据具体的 用地方式来确定当前地块的 PAHs 生态安全环境基 准值。本研究优选拟合效果最好的 SSD 模型推导出



图 3 菲、芘和苯并[a] 芘的毒性数据与供试土壤理化性质的关系

Fig. 3 Relationship between toxicity data of phenanthrene, pyrene and benzo[a]pyrene and soil properties





表 3	Burr III 和 Lo	gistic 模型对 PAH	ls 毒性数据的拟合优度检验
-----	---------------	----------------	----------------

DAIL	SSD 分布模型	Reduced Chi Sar	p^2	方程	
PARS	SSD distribution model	Reduced Chi-Sqi	K	Equation	
萘	Burr III	0.001	0.987	$v = 0.958 \pm -0.889$	
Naphthalene	Logistic	0.001	0.991	$y = 0.536 + \frac{1}{1 + (x/1.232)^{6.263}}$	
苊	Burr III	0.014	0.800	v – <u>1</u>	
Acenaphthylene	Logistic	0.028	0.600	$y = \frac{1}{(1 + (0.202/x)^{1.080})^{0.830}}$	
二氢苊	Burr III	0.033	0.542	$v = 0.878 \pm -0.593$	
Acenaphthene	Logistic	0.010	0.800	$y = 0.078 + \frac{1}{1 + (x/1.439)^{10.548}}$	
芴	Burr III	0.002	0.979	$v = 0.966 \pm -0.911$	
Fluorene	Logistic	0.002	0.979	$y = 0.900 + \frac{1}{1 + (x/1.416)^{6.926}}$	

1+++

				兴 衣
PAHs	SSD 分布模型	Reduced Chi-Sar	R^2	方程
	SSD distribution model			Equation
	Burr III	0.001	0.989	v = 0.942 + -0.975
Phenanthrene	Logistic	0.001	0.991	$y = 0.542 + 1 + (x/1.500)^{6.249}$
茵	Burr III	0.004	0.998	-75.532
Anthracene	Logistic	0.004	0.998	$y = (5.255 + 1 + (x/5049.234)^{0.583}$
芘	Burr III	0.001	0.999	<u>v – 1</u>
Pyrene	Logistic	0.002	0.975	$y = (1 + (0.207 / x)^{3.779})^{890.722}$
荧蒽	Burr III	0.002	0.981	$v = 1.076 \pm -1.023$
Fluoranthene	Logistic	0.002	0.981	$y = 1.070^{-1} 1 + (x/1.918)^{5.734}$
苯并[a]蒽	Burr III	0.005	0.998	v – <u>1</u>
Benzo[a]anthracene	Logistic	0.006	0.997	$y = (1 + (4.495/x)^{38.172})^{0.015}$
茅并[a]芯 Banzo[a]nyrana	Burr III	0.002	0.981	v = 1.954 + -1.998
	Logistic	0.001	0.986	$y = 1.754 + 1 + (x/3.440)^{1.353}$
䓛	Burr III	0.002	0.992	$v = 225.442 \pm -225.350$
Chrysene	Logistic	0.001	0.995	$y = 223.442 + 1 + (x/78.303)^{1.369}$
苯并[k]荧蒽	Burr III	0.001	0.998	$v = 168.708 \pm -168.657$
Benzo[k]fluoranthene	Logistic	0.001	0.998	$1 + (x/3201.247)^{0.729}$
苯并[b]荧蒽	Burr III	0.001	0.998	$v = 168.708 \pm -168.657$
Benzo[b]fluoranthene	Logistic	0.001	0.998	$1 + (x/3201.247)^{0.729}$
苯并[g, h, i]	Burr III	0.002	0.992	v = 225.442 + -225.350
苝 Benzo[g, h, i]perylene	Logistic	0.001	0.995	$1 + (x/78.303)^{1.369}$
二苯并[a, h]	Burr III	0.002	0.981	$v = 1.954 \pm -1.998$
蔥 Dibenz[a, h]anthracene	Logistic	0.001	0.986	$1 + (x/3.440)^{1.353}$
茚并[1, 2, 3-cd]芘	Burr III	0.001	0.998	v = 168.708 +168.657
Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene	Logistic	0.001	0.998	$1 + (x/3201.247)^{0.729}$

注: Reduced Chi-Sqr 表示卡方检验, R²表示拟合度。Note: Reduced Chi-Sqr represents the chi-square test and R² represents goodness of fit.

USEPA 各 PAH 不同用地方式 (p)下的 HC (1-p) 值。 如表 4 所示,自然保护地和农用地土壤中各 PAH 的 生态基准范围为 1.00~10.60 mg·kg⁻¹;公园用地土壤 中各 PAH 的生态基准范围为 1.03~25.44 mg·kg⁻¹; 住 宅用地土壤中各 PAH 的生态基准范围为 1.12~ 51.00 mg·kg⁻¹; 商服及工业用地土壤中各 PAH 的生 态基准范围为 1.20~68.41 mg·kg⁻¹。可以看出随着 用地方式要求的逐渐放宽,各 PAH 的土壤环境基准 值也会有一定的增加。进一步分析各 PAH 基准值与 分子芳环数量之间的关系 (图 5)。以公园用地方式 为例,各 PAH 的生态安全土壤环境基准与芳环数呈 线性负相关关系(*r*=0.309, *P*=0.245),这也与芳 环数目越多,其毒性越大的共识一致。

3 讨 论

3.1 不同国家生态安全土壤环境基准比较

发达国家对土壤环境基准的研究开展较早,早在20世纪70年代荷兰就起草了《土壤保护法》,随后也不断完善相关法律条文^[26-27]。USEPA在2000年,正式发布了《土壤筛选值指南:草案》,对土壤筛选值的制订背景、意义以及制定过程均进行了详

		生态安全土壤环境基准 Soil environmental criteria for ecological safety/(mg·kg ⁻¹)					
环数	DAIL	自然保护地和农用地(HC ₅)	公园用地	住之田地(110)	商服及工业用地(HC ₅₀)		
Ring number	PARS	Natural reserve and	(HC ₂₀)	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Commercial service and		
		agricultural land	Parkland	Residential land	industrial land		
低环	萘	4.34	8.53	13.60	16.60		
Low ring	Naphthalene						
(<4)	苊	1.00	1.03	1.12	1.20		
	Acenaphthylene						
	二氢苊	1.00	1.04	18.05	23.10		
	Acenaphthene						
	芴	6.14	13.01	20.84	25.53		
	Fluorene						
	丰	10.60	17.62	27.98	35.11		
	Phenanthrene						
	遨	2.28	5.47	25.99	66.21		
	Anthracene						
中环	芘	8.61	12.65	19.03	23.86		
Medium ring	Pyrene						
(=4)	荧蒽	8.67	25.44	51.00	68.41		
	Fluoranthene						
	苯并[a]蒽	1.05	1.80	7.59	20.38		
	Benzo[a]anthracene						
	薜	1.22	1.97	4.31	6.02		
	Chrysene						
高环 High	苯并[a]芘	2.36	6.32	23.04	46.02		
ring	Benzo[a]pyrene						
(>4)	苯并[b]荧蒽	1.06	1.61	4.65	8.80		
	Benzene[b]fluoranthene						
	苯并[k]荧蒽	1.06	1.61	4.65	8.80		
	Benzene[k]fluoranthene						
	苯并[g, h, i]苝	1.22	1.97	4.31	6.02		
	Benzo[g, h, i]perylene						
	二苯并[a, h]蔥	2.36	6.32	23.04	46.02		
	Dibenz[a, h]anthracene						
	茚并[1, 2, 3-cd]芘	1.06	1.61	4.65	8.80		
Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene							

表 4 不同用地方式下各 PAH 的生态安全土壤环境基准

. c c 1.00 1 1

注: HC_5 、 HC_{20} 、 HC_{40} 和 HC_{50} 分别表示 5%、20%、40%和 50%物种受到危害时的浓度。Note: HC_5 , HC_{20} , HC_{40} and HC_{50} represent concentrations at which 5%, 20%, 40% and 50% of species are endangered, respectively.



图 5 公园用地中各 PAH 的生态安全土壤环境基准与其环数的关系

Fig. 5 Relationship between soil environmental criteria for ecological safety and ring number of each PAH in the parkland

细说明,并提出了基于生态风险评估的土壤筛选值^[28]。 加拿大环境部长理事会在 1996 年发布了推导污染 场地土壤质量指导值的技术手册,将土地利用方式 分为了4类(农业用地、居住/公园用地、商业用地 和工业用地),该指导值包括保护人类健康和保护环 境两类[29]。英国环境署于 2004 年正式发布《土壤筛 选值在英国生态风险评价中的应用》,后续还发表了 一些与土壤风险筛选值相关的研究报告[30]。荷兰住 房、空间规划和环境部采用基于生态风险的土壤环 境质量标准来评估待规划土壤的污染程度以及是否 需要采取风险管控和修复,包括目标值、行动值和 介于两者之间的筛选值[31]。我国已于 2018 年发布 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试 行)》(GB/T15618—2018)^[32]和《土壤环境质量 建 设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB/T 36600-2018),并提出了风险筛选值和风险管控值 的概念,以对应不同土壤的风险分类^[33],当前正在 开展生态安全土壤环境基准的建立工作。本研究推 导的 PAHs 基准值大多与《建设用地土壤污染风险 管控标准》的风险筛选值相近,证明所建立基准的 可信性。但也有相差较大的结果,例如,《建设用地 土壤污染风险管控标准》第一类和第二类用地中菌 的风险筛选值分别为 490 mg·kg⁻¹ 和 1 293 mg·kg⁻¹, 是本研究结果的100倍左右。

根据各国的实际情况,在生态安全土壤环境基 准推导方法上的选择也有所不同,这也是各国的土

壤基准存在较大差异的原因之一。美国采取几何平 均法推导土壤环境基准值, 而英国、荷兰和澳大利 亚优先选择 SSD 法推导土壤环境基准值,此外还有 部分国家采用标准土壤校正,统一土壤标准来推导 土壤环境基准值。与其他方法相比, SSD 法可以由 敏感物种毒性实验结果预测污染物在生态系统中的 潜在危险,准确性也较高,是一种比较科学的土壤 生态环境基准推导方法,被广泛运用到土壤生态基 准的建立研究中。如孙在金等^[34]在推导土壤锑环境 基准时使用了 SSD 法; 李勖之等^[35]应用 SSD 法建 立了土壤铅的生态安全土壤环境基准;林荣华等^[36] 在农药环境风险评估中也采用了 SSD 法。在土壤 PAHs 生态风险评估与生态基准研究中,常见的有污 染程度指数、风险熵值法、生态风险效应区间低值 和效应区间中值^[37-39],但 SSD 法应用的案例较少。 焦婷婷^[40]在黄棕壤和潮土中利用生态环境效应法, 以青菜地上部生物量减少10%为毒性终点,通过拟 合"浓度-产量"效应方程,推导出农用地荧菌的生态 基准分别为 16.17 mg·kg⁻¹ 和 2.43 mg·kg⁻¹; 以 15% 的蚯蚓生长抑制率为毒性终点,所得的农用地生态 基准分别为 9.26 mg·kg⁻¹ 和 11.53 mg·kg⁻¹, 与本研究 所得基准值相当。

3.2 生态安全土壤环境基准推导的不确定性分析

生态安全土壤环境基准推导的不确定性不仅来 自毒性数据的数量与筛选、累积分布函数的拟合精 度和用地方式,还可能源于自然环境中污染物暴露 水平的差异。鉴于此,常引入蒙特卡罗模型进行模 拟来降低基准推导过程中的不确定性。蒙特卡罗模 拟可以将暴露途径和参数同一定的概率模型相关 联,模拟实际的物理过程,并以变异系数(Coefficient of variation, CV)用作比较毒性和暴露数据不确定 性的指标^[41]。Qin 等^[42]比较了基于 5 000 次蒙特卡 罗模拟的 8 种 PAHs 毒性数据和暴露数据的 CV 值。 结果表明, 8 种 PAHs 毒性数据的 CV 值较大, 为 1.14~6.92, 而实际暴露数据的 CV 值为 0.28~0.36。 可见毒性数据的不确定性可能是土壤生态风险与基 准推导不确定性的主要来源。为尽量降低推导出的 PAHs 生态安全土壤环境基准的不确定性,本研究广 泛搜集了国际主流数据库和权威文献资料,增加 PAHs 毒性数据的样本量,降低样本数量不足而带来 的不确定性;为确保毒性数据的准确性,在筛选数 据时充分考虑了毒性试验过程是否满足相关标准方 法,毒性终点是否合理等因素;同时还综合考虑了 土壤的生态服务功能和管理方式的差异,制定了多 种生态保护水平下的 PAHs 土壤环境基准。因此, 本研究建立的 PAHs 生态安全土壤环境基准具有一 定的合理性和指导性。

此外,在收集土壤 PAHs 生态毒性数据的过程 中发现,国内土壤中 PAHs 的生态毒性效应数据量 较少,本研究选择的 PAHs 毒性效应数据大部分源 于国外数据库和文献资料。同时由于土壤类型和敏 感性物种种类的差异,国外的毒性数据可能与国内 研究结果有一定差异,本研究建立的土壤环境基准 也可能存在误差。同时我国地域广大、土壤类型多 样、生物种类繁多,这些都是推导生态安全土壤环 境基准时必须考虑的因素,否则也会导致建立土壤 生态环境基准过程的不确定性。可见,典型土壤中 代表性物种的 PAHs 毒性效应数据缺失已经成为科 学、准确制定生态安全土壤环境基准的难题。未来 我国需尽快开展土壤 PAHs 的生态毒性实验,获取 典型土壤中代表性物种的 PAHs 毒性效应数据,破 解 PAHs 毒性效应数据缺失的问题。

4 结 论

本研究共收集和筛选了包含 9 种 PAHs 的 248 组毒性数据,并采用毒性当量因子法转换获得其余 7 种毒性数据。土壤 pH 和 SOM 含量分别与菲、芘 和苯并[a]芘的毒性数据呈正相关。优选 Burr III 和 Logistic 模型分别拟合了 16 种 US PAHs 的物种敏感 性分布曲线,最终推导出不同用地方式下各 PAH 的 生态安全土壤环境基准,分别为 1.00~10.60 mg·kg⁻¹ (自然保护地和农用地)、1.03~25.44 mg·kg⁻¹(公园 用地)、1.12~51.00 mg·kg⁻¹(住宅用地)、1.20~ 68.41 mg·kg⁻¹(商服及工业用地)。该研究结果可为 我国 PAHs 生态安全土壤环境质量标准的建立提供 数据和理论支撑。

参考文献(References)

- Fernández S F, Pardo O, Hernández C S, et al. Children's exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in the Valencian Region (Spain): Urinary levels, predictors of exposure and risk assessment[J]. Environment International, 2021, 153: 106535.
- [2] Chen ZG, Tian ZX, Liu XH, et al. The potential risks

and exposure of Qinling giant pandas to polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution[J]. Environmental Pollution, 2022, 292: 118294.

- Ma L, Li Y H, Yao L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil-turfgrass systems in urban Shanghai: Contamination profiles, in situ bioconcentration and potential health risks[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 289: 125833.
- Schoeny R, Poirier K. Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons[R].
 Washington: EPA, 1993.
- [5] Zhao X L, Zhao T H, Li H X, et al. Investigation on important directions of China environmental quality criteria[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(1): 18—30. [赵晓丽,赵天慧,李会仙,等. 中国环境基准 研究重点方向探讨[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(1): 18—30.]
- [6] Teng Y, Zhou Q X. Conversion relationships between environmental quality criteria of water/air and soil[J]. Scientia Sinica: Terrae, 2018, 48(11): 1466—1477. [滕 涌,周启星. 土壤环境质量基准与水/大气环境质量基 准的转换研究[J]. 中国科学:地球科学, 2018, 48(11): 1466—1477.]
- [7] Zheng L P, Long T, Feng Y H, et al. Environmental quality criteria for lead in soil based on ecological risk[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2016, 32(6): 1030—1035. [郑丽萍,龙涛,冯艳红,等. 基于生态风险的铅(Pb)土壤环境基准研究[J]. 生态与农村环境学报, 2016, 32(6): 1030—1035.]
- [8] Zhou Q X. Advances and prospect of research on environmental criteria/benchmarks and enactment of environmental standards[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2010, 26(1): 1—8. [周启星. 环境基准 研究与环境标准制定进展及展望[J]. 生态与农村环境 学报, 2010, 26(1): 1—8.]
- [9] Xu F L, Li Y L, Wang Y, et al. Key issues for the development and application of the species sensitivity distribution (SSD) model for ecological risk assessment[J]. Ecological Indicators, 2015, 54: 227-237.
- [10] Gredelj A, Barausse A, Grechi L, et al. Deriving predicted no-effect concentrations(PNECs) for emerging contaminants in the River Po, Italy, using three approaches: Assessment factor, species sensitivity distribution and AQUATOX ecosystem modelling[J]. Environment International, 2018, 119: 66-78.
- [11] Van den Brink P J, Buijert-de Gelder D M, Brock T C M, et al. Exposure pattern-specific species sensitivity distributions for the ecological risk assessments of insecticides[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 180: 252-258.
- [12] Staples C A, Woodburn K B, Klecka G M, et al. Comparison of four species sensitivity distribution methods to calculate predicted no effect concentrations

for Bisphenol A[J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2008, 14 (3): 455-478.

- [13] Sun C, Chen S B, Ma Y B, et al. Ecological hazard concentration (HC₅) of cadmium (Cd) to rice cultivars under hydroponic culture as determined with species sensitivity distribution model (Burr-Ⅲ)[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(12): 2316—2322.
 [孙聪,陈世宝,马义兵,等. 基于物种敏感性分布(Burr-Ⅲ) 模型预测 Cd 对水稻毒害的生态风险阈值 HC₅[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(12): 2316—2322.]
- [14] Dou W Q, An Y, Qin L, et al. Research progress in determination methods of ecological safety thresholds for heavy metals in agricultural land[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(4): 54—64. [窦韦强, 安毅, 秦莉,等. 农用地土壤重金属生态安全阈值确定方法的 研究进展[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(4): 54—64.]
- Yan S, Zhou Q X, Gao J. Methodology for derivation of water quality criteria for protecting aquatic environment and future development[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2012, 42 (23): 2471-2503.
- [16] Dong M M, Mou L Y, Qin L, et al. Evaluation of the goodness of fit of the species sensitivity distribution fitting function[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40 (3): 544—551. [董明明, 牟力言, 秦莉,等. 物种敏感性分布法拟合函数的拟合优度评价 [J]. 农业环境科学学报, 2021, 40 (3): 544—551.]
- [17] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Chemicals-Terrestrial plant test-Vegetative vigour test: GB/T 27851 — 2011[S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2011. [中 华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 化学品 陆 生植物 生长活力试验: GB/T 27851—2011[S]. 北京: 国家质量监督检验检疫总局, 2011.]
- [18] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides—Part 19: Effects on non-target plants: GB/T 31270.19—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015. [国家质量监 督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 化学浓 药环境安全评价试验准则 第 19 部分:非靶标植物影 响试验: GB/T 31270.19—2014[S]. 北京:中国标准出 版社, 2015.]
- [19] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Chemicals-Test method of earthworm acute toxicity test: GB/T 21809—2008[S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2008. [中 华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 化学品 蚔

蚓急性毒性试验: GB/T 21809—2008[S]. 北京: 国家 质量监督检验检疫总局, 2008.]

- [20] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides—Part 15: Earthworm acute toxicity test; GB/T 31270.15—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015. [国家质量监 督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 化学农 药环境安全评价试验准则 第 15 部分: 蚯蚓急性毒性 试验: GB/T 31270.15—2014[S]. 北京: 中国标准出版 社, 2015.]
- [21] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Chemicals-Soils microorganisms-Nitrogen transformation test: GB/T 27854—2011[S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2011. [中华人民共和国国 家质量监督检验检疫总局. 化学品 土壤微生物 氮转化 试验: GB/T 27854—2011[S]. 北京: 国家质量监督检验 检疫总局, 2011.]
- [22] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Chemicals-Soils microorganisms-Carbon transformation test: GB/T 27855—2011[S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2011. [中华人民共和国国 家质量监督检验检疫总局. 化学品 土壤微生物 碳转 化试验: GB/T 27855—2011[S]. 北京: 国家质量监督 检验检疫总局, 2011.]
- [23] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides—Part 16: Soil microorganism toxicity test: GB/T 31270.16—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014. [国家质量监 督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 化学浓 药环境安全评价试验准则 第 16 部分: 土壤微生物毒 性试验: GB/T 31270.16—2014[S]. 北京: 中国标准出 版社, 2014.]
- [24] Liu L, Fan S S, Zhang X T, et al. Content and toxicity characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochars derived from sewage sludge and rice straw[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2020, 29 (9): 1874—1882. [刘丽,范世锁,张锡涛,等. 城市污泥和水稻秸秆生物炭中多环芳烃的含量及毒性评价[J]. 生态环境学报,2020,29 (9): 1874—1882.]
- [25] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. The official letter for soliciting opinions on three national environmental protection standards, including technical guideline for deriving soil environmental criteria for ecological safety (Draft for

opinions) [EB/OL]. (2018-07-25) [2022-08-28]. https: //www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/201808/t2018 0803_629807.html. [中华人民共和国生态环境部. 关于 征求《生态安全土壤环境基准制定技术指南(征求意 见稿)》等 三项国家保护意见的函[EB/OL]. (2018-07-25) [2022-08-28]. https://www.mee. gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/201808/t20180803_6298 07.html.]

- [26] van der Hoek K W. National institute of public health and environmental protection[R]. Bilthoven: The Netherlands Personal Communication, 1994.
- [27] Brand E, Otte P F, Lijzen J P A, et al. CSOIL 2000 an exposure model for human risk assessment of soil contamination. A model description[R]. Bilthoven : RIVM, 2007.
- [28] US Environmental Protection Agency. Ecological soil screening level guidance (Draft) [R]. Washington: EPA, 2000.
- [29] Canadian Council of Ministers of the Environment. A protocol for the derivation of environmental and human health soil quality guidelines[R]. Winnipeg: CCME, 2006.
- [30] Fishwick S, Scientist S, Quality S, et al. Soil screening values for use in UK ecological risk assessment[R]. Bristol: EA, 2004.
- [31] Lijzen J P A, Baars A J, Otte P F, et al. Technical evaluation of the intervention values for soil/sediment and groundwater. Human and ecotoxicological risk assessment and derivation of risk limits for soil, aquatic sediment and groundwater[R]. Bilthoven: RIVM, 2001.
- [32] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. Soil environmental quality-Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018. [生态环境部,国家市场监督管理总局.土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准:GB 15618—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018.]
- [33] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of development land: GB 36600—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.
 [生态环境部,国家市场监督管理总局.土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准: GB 36600—2018[S]. 北京:中国标准出版社, 2018.]
- [34] Sun Z J, Zhao S T, Lin X L, et al. Deriving soils environmental criteria of antimony in China by species sensitivity distributions[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31 (4): 774—781. [孙在金,赵淑婷, 林祥龙,等. 基于物种敏感度分布法建立中国土壤中锑 的环境基准[J]. 环境科学研究, 2018, 31 (4): 774—

781.]

- [35] Li X Z, Zheng L P, Zhang Y, et al. Derivation of ecological safety based soil quality criteria for lead by species sensitivity distribution[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(1): 107—118. [李勖之,郑 丽萍,张亚,等. 应用物种敏感分布法建立铅的生态安 全土壤环境基准研究[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(1): 107—118.]
- [36] Lin R H, Jiang H, Wang M, et al. Application of species sensitivity distribution (SSD) to the environmental risk assessment of pesticides[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(4): 110—118. [林荣华, 姜辉, 王猛, 等. 物种敏感度分布(SSD)方法在农药环境风险评估中的应用[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(4): 110—118.]
- [37] Wang T F, Zhang W J, Li L Q, et al. Distribution characteristics and risk assessment of antibiotics and polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of desilting demonstration area in Baiyangdian Lake[J]. Environmental Science, 2021, 42(11): 5303—5311. [王 同飞,张伟军,李立青,等. 白洋淀清淤示范区沉积物 中抗生素和多环芳烃的分布特征与风险评估[J]. 环境 科学, 2021, 42(11): 5303—5311.]
- [38] Zhang X X, Zhu C D, Wang F, et al. Pollution characteristics and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of different land use types in Nanjing suburbs[J]. Environmental Science, 2023, 44(2): 944—953. [张秀秀,朱昌达,王飞,等. 南京城郊不同土地利用类型农业土壤多环芳烃污染特 征及风险评价[J]. 环境科学, 2023, 44(2): 944—953.]
- [39] Li Y, Liu M, Hou L J, et al. Geographical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments over China: Human impacts and source apportionment[J]. Science of the Total Environment, 2021, 768: 145279.
- [40] Jiao T T. Preliminary study on dose-effect relationship for fluoranthene's toxicity to plant and soil organisms and TTS soil environmental criteria[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2009. [焦婷婷. 多环芳烃荧蒽 对植物和土壤生物毒害的剂量一效应关系及其土壤环 境基准初探[D]. 南京:南京农业大学, 2009.]
- [41] Huang J B, Jiang C C, Wen B, et al. Contamination and probabilistic health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around a lead-zinc smelter[J]. Environmental Science, 2022, DOI: 10.13227/j.hjkx. 202205055. [黄剑波,姜登登,温冰,等. 基于蒙特卡 罗模拟的铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属健康风险评 估[J]. 环境科学, 2022, DOI: 10.13227/j.hjkx.2022050 55.]
- Qin N, He W, Kong X Z, et al. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water from a large Chinese Lake based on multiple indicators[J]. Ecological Indicators, 2013, 24: 599–608.