

淡水环境中 PNEC 值的数据整理、选择和推导

现有物质镍的环境风险评估于 2008 年完成。这项活动目标的简要解释就是确定欧盟 (EU) 境内正在从事的镍的生产和使用是否会给人或环境带来风险。为了遵守欧盟理事会第 793/93 号条例 (EEC)，欧盟于 2001 年颁布了现有物质条例。“现有”物质是指 1981 年 9 月前欧共体内部使用的、并被列于《欧洲现有商用化学物质目录》中的化学物质。理事会第 793/931 号条例为现有物质对人类健康和环境的风险评价设定了系统化的框架。

实施欧盟镍风险评估环境部分评估的概念性方法包括以下步骤 (图 1)：



鱼类是镍淡水数据库中十种分类学种群之一。

- 在整个寿命周期 (即从生产、使用到处置) 内对排放到环境中的镍和镍化合物进行量化；
- 在本地和地区层面 (PECs) 的相关环境介质 (水、沉积物、土壤、生物组织) 中测定这类排放造成的镍浓度；
- 确定每一种相关环境介质的临界效应浓度 (PNECs)；
- 对每一种相关环境介质的暴露浓度与临界效应浓度进行对比 (风险描述)；以及
- 针对暴露浓度高于临界效应浓度的情形确定适当的校正措施 (也称为风险管理)。如果暴露浓度低于临界效应浓度，则无需关注或采取措施。

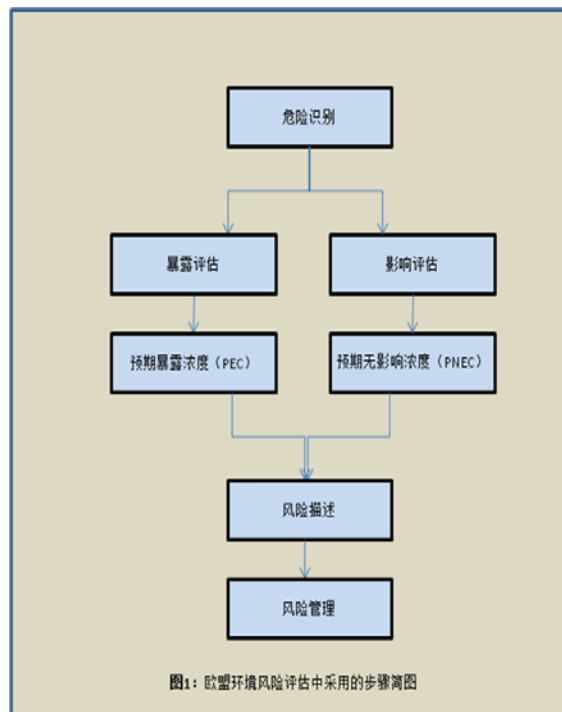
欧盟镍和镍化合物风险评估是在 2002 年到 2008 年期间实施的。在该过程中，丹麦环境保护局 (DEPA) 作为报告起草人与国际镍工业界密切合作。欧盟镍物质 (金属镍、碳酸镍、氯化镍、硝酸镍和硫酸镍) 环境风险评估报告 (RARs) 经新物质和现有物质技术委员会 (简称 TCNES，由欧盟成员国技术代表组成) 详尽评审后于 2008 年春季提交。健康与环境风险科学委员会 (SCHER) 对报告进行了最终同行评议 (见第 5 节)。2009 年 11 月，欧盟委员会健康与消费者保护司发布了镍和镍化合物风险评估的最终报告。

欧盟风险评估报告 (EU RARs) 获得欧洲内部的认可之后，经济合作和发展组织 (OECD) 内的国际层面上又对数据集进行了讨论。经济合作与发展组织 (OECD) 的筛选资料数据集 (SIDS) 的初期评估会议 (IAS，工业及应用数学学 SIAM 28，2008 年 10 月) 认可了用于欧盟风险评估报告的镍生态毒性数据集，该数据集使用镍生物有效性模型对镍生态毒性数据进行了标准化。

1 导论

环境风险在风险评价框架中的典型特征是考虑暴露浓度和临界浓度的比率。经合组织国家的临界效应浓度是根据预期无影响浓度 PNEC 确定的，PNEC 一般是根据采用确定的操作规程对有限物种进行长期实验室生态毒性测试获得的。该资料通常是从相关文献和/或国际公认的数据库获得。由于摘录数据的质量随来源文件变化很大，因此务必对所有生态毒性数据在 PNEC 推导和风险评估方面的充分性进行评价。本情况报道就如何对淡水水生环境实施这项评价给出了明确指导，其中包括根据评估目的确定接受 (或者不接受) 研究对象的阈值，也包括这些数据在《欧盟镍和镍化合物环境风险评估》(EU RA) 中的应用案例。

欧盟环境风险评估 EU RA 在推导淡水的 PNEC 值时采用了一种逐步逼近的方法。图 2 给出了推导淡水环境中镍的临界效应浓度 (PNEC) 所需完成的步骤。



2 导则

2.1 数据整理

镍对淡水生物的毒性数据主要来自三个渠道：公开文献资料、国际公认的数据库（例如 Science Direct 和 Web of Science）以及行业赞助的研究项目。镍对淡水生物的慢性毒性数据被整理成了一个很大的数据集。然后根据 2.2 节所述的标准进一步筛选了收集到的所有数据。

2.2 数据质量筛选

纳入镍生态毒性数据库之前，每个生态毒性数据点都按以下标准 i 进行了质量筛选：

- 保留以下生物群体的数据：水藻、高等植物、无脊椎动物、两栖动物和鱼类；
- 数据包含以下相关评价终点：存活、生长和/或繁殖；
- 将单纯镍暴露数据视为相关数据（如果杂质或其他物质有可能对镍的毒性造成影响，则不接受相关研究）；
- 报道的结果包括实测 pH 值、硬度（钙和镁浓度）和溶解有机碳（DOC）；
- 测试介质的物理化学性质（pH 值、硬度和 DOC）范围处于已开发/已验证的生物有效性模型（BLM）的范围内（4 号情况报道）；
- 数据来自于按照公认的国际标准试验准则进行的研究（但也对非标准化试验的数据进行了评估）；
- 只采用慢性毒性数据，包括从数天到数年不等（取决于生物物种）的期间内获得的评价终点；
- 试验是根据标准操作规程进行的，并详细说明了毒性试验中采用的方法；
- 优先考虑在试验浓度中使用实测镍浓度；
- 观察到明显的浓度响应；
- 首选以 L(E)C₁₀（指定时间间隔内引起 10%效应的浓度）计算的毒性阈值，但 NOEC 值（无观测影响浓度）也被视为等效值；
- 用可溶性镍盐（例如氯化镍和硫酸镍）实施毒性试验；
- 毒性试验结果反映了溶解镍的浓度并以微克镍/升表示；以及
- 采用适当的统计方法推导生态毒性阈值。

只有满足以上标准的已有生态毒性数据才会用于淡水 PNEC 的推导。

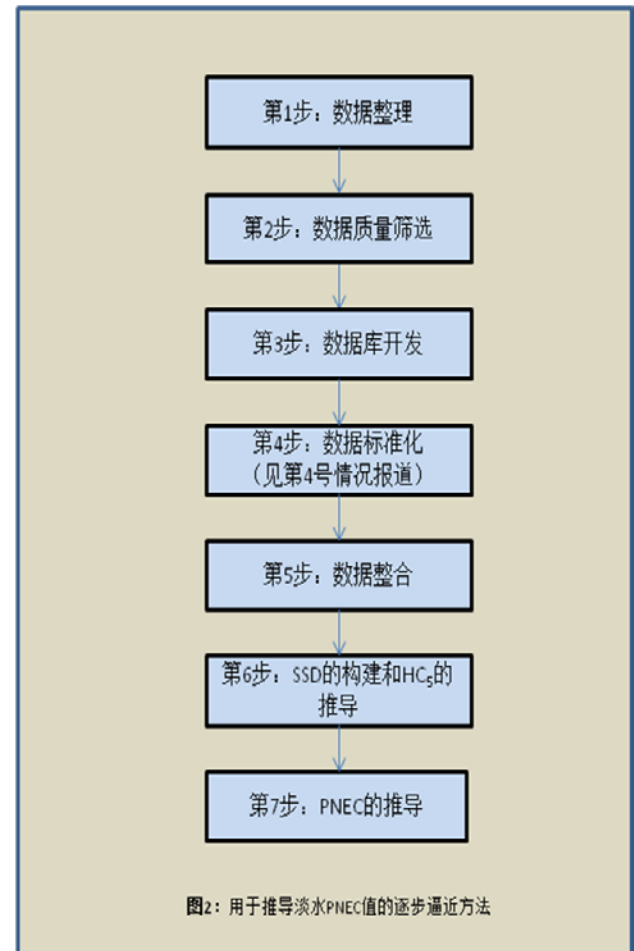
2.3 数据库开发

要将上述质量筛选标准运用于已识别的生态毒性数据，需要选择一个关于镍对淡水生物生态毒性的的大型高质量数据库。实际上，该数据库包含了 19 个生物科的 31 个“物种平

均值”，这些平均值来自 214 个高质量的 L(E)C₁₀/NOEC 值[水藻有 58 个 L(E)C₁₀/NOEC 值，高等动物有 6 个，无脊椎动物有 113 个，鱼类/两栖动物有 37 个]。《镍和镍化合物环境风险评估》对已被接受的高质慢性生态数据进行了综述，（见第 5 节）。

2.4 生物有效性的导入（数据标准化）

有大量证据证明生物有效性和水质条件对镍对水生生物毒性的重要影响。实际上，特定于场所的地球化学条件（例如 pH 值、硬度和 DOC）会影响生物吸收镍并表现出不良效应的程度。从风险评估的角度来看，生物有效性是一个至关重要的考虑因素，因为地理特征截然不同的生态区域、流域和场所往往表现出独特的地球化学特性，从而形成不同的临界效应浓度（PNECs）。若需要进一步指导，请参见第 4 号情况报道《淡水环境的生物有效性模型》。



2.5 数据整合

对标准化的高质量生态毒性数据进行分组/整合，以避免某个特定物种的生态毒性数据比例过高。采用以下主要规则进行数据整合：

- 如果某一特定物种有若干个基于同一个毒理学终点的慢性 NOEC/L(E)C₁₀ 值, 则通过计算几何平均值对这些值进行均分, 从而形成“物种平均”NOEC/L(E)C₁₀ 值。
- 如果某一特定物种有若干个(几何平均值)基于不同毒理学终点的慢性 NOEC/L(E)C₁₀ 值, 则选择最低值(几何平均值)。

数据整合步骤完成后, 一个特定物种只分配一个生态毒性值(即最敏感终点的几何平均值)。

2.6 采用统计外推法计算 PNEC

根据物种敏感性分布估计 HC₅

如果存在关于不同分类学群体的大型数据集, 则可以采用统计外推法计算 PNEC。在该方法中, 对生态毒性数据从低(最敏感物种)到高(最不敏感物种)评级。然后将适当的曲线拟合分布(通常为对数正态分布)应用于标准化的高质量慢性毒性整合数据, 构建出物种敏感性分布(SSD)(Aldenberg 和 Jaworska, 2000 年)。如 Van Vlaardingen 等人(2004 年)所述, 采用 ETx 软件程序根据 SSD 计算出第 5 个百分点值(中间置信区间, 即 HC₅ 中值)。

适当评估系数的选择以及 PNEC 的推导

为了说明不确定性, 可以将评估系数(AF)应用于 HC₅ 中值。一般而言, AF 值在 1 到 5 之间变化, 这要根据具体案例确定。因此, 可采用以下公式计算淡水 PNEC:

$$\text{淡水 PNEC} = \text{HC}_5 \text{中值} / \text{AF}$$

根据已有的慢性 NOEC/L(E)C₁₀ 值, 确定 AF 时考虑以下几点:

- 数据库和其所包含终点的总体质量(例如, 是否整理出来的所有数据都能代表“真实的”长期暴露?)
- 数据库包含的分类学群体(表 1)的多样性(例如, 数据库是否至少包含了属于 2001 年伦敦研讨会确定的 8 个分类学群体中的生物?)
- 物种数目(例如, SSD 是否包含至少 10 个不同的 L(E)C₁₀/NOEC 值, 最好是 15 个以上?)
- 采用生物有效性模型和方法进行生物有效性校正【例如, 生物有效性模型(见第 4 号情况报道)是否能允许所有物种的毒性数据标准化?】
- 统计外推法(例如, SSD 与毒性数据的拟合度如何?)
- 野外研究与围隔研究之间的对比以及 PNEC(例如, PNEC 值对围隔/野外研究中观测到的效应是否具有保护作用?)

在欧盟镍环境风险评估中, 没有能确定野外条件下淡水中镍阈限浓度的围隔/野外研究数据。所有其他已确定的标准均已满足。因此, 根据证据权重, 丹麦报告起草人建议采用

的 AF 值为 2。

分类学群体

1. 鱼类(常用试验物种包括鲑鱼、太阳鱼、斑点叉尾鲶等)
2. 脊索动物门的第二科(鱼类、两栖动物等)
3. 甲壳类动物(例如水蚤、桡足类动物、介形亚纲动物、等脚类动物、片脚类动物、小龙虾等)
4. 昆虫(例如蜉蝣、蜻蜓、豆娘、石蝇、石蛾、蚊、蠓等);
5. 非节肢动物门或脊索动物门的某个门的某个科(例如轮虫动物、环虫动物、软体动物等)
6. 任何昆虫目或任何仍未被表述的动物门的一个科
7. 水藻
8. 高等植物

表 1: 基于伦敦研讨会(2001 年)所确定标准的分类学群体要求

3 示例

3.1 数据整理

见 2.1 节。

3.2 数据质量筛选

采用 2.2 节确定的质量筛选标准选择镍对淡水生物的高质量慢性生态毒性数据。

3.3 数据库开发

《镍和镍化物环境风险评估》对已被接受的所有高质量慢性生态数据进行了综述(见第 5 节)。

3.4 数据标准化

在该示例中, 采用第 4 号情况报道所述的生物有效性模型, 按照莱茵河的主导物理化学条件对数据进行标准化处理。莱茵河的代表参数是: pH 值为 7.8、硬度为 217 毫克碳酸钙/升、DOC 为 2.8 毫克/升。

3.5 数据整合

根据 2.5 节所述的标准对所选择的镍对淡水生物的高质量慢性生态毒性标准化数据进行整合。最敏感终点的标准化物种 NOEC/L(E)C₁₀ 平均值见表 2。

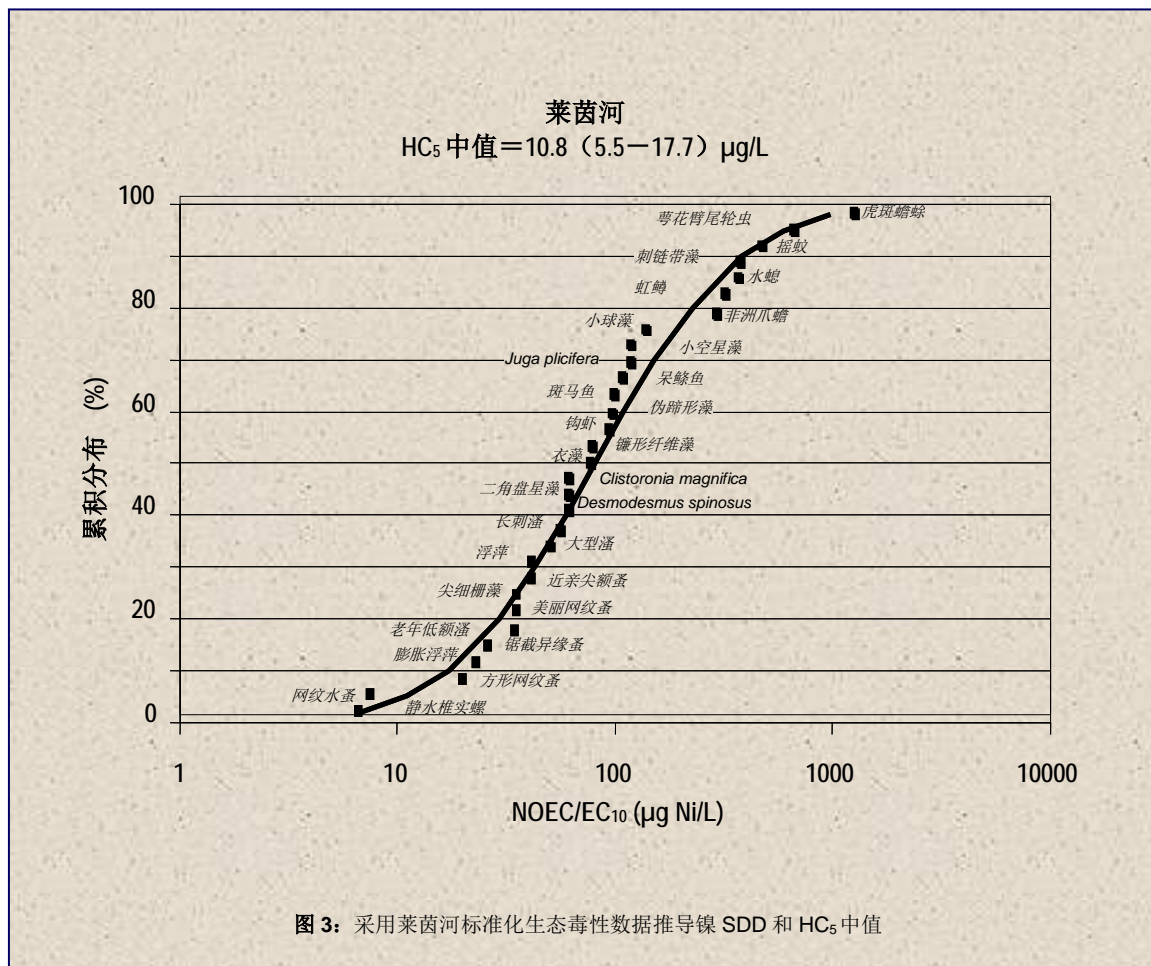
3.6 SSD 的构建和 HC₅ 中值的推导

对表 2 中的标准化物种的 NOEC/L(E)C₁₀ 平均值进一步从低到高评级。然后通过评级后的物种平均毒性数据进行对数正态分布拟合。在该 SSD 中采用 ET_x 模型计算 HC₅ 中值。按莱茵河的主导物理化学条件对镍进行标准化后获得的生态毒性数据 SSD 和 HC₅ 中值如图 3 所示。

3.7 PNEC 的推导

在计算莱茵河 HC₅ 中值时采用的 AF 值为 2, 计算结果是: 淡水 PNEC = HC₅ 中值 / 2 = 10.8 微克/升 / 2 = 5.4 微克/升。

上面镍 SSD 构建和 PNEC 推导的示例仅适用于莱茵河的主导水化学性质。但由于欧盟地表水(淡水河和淡水湖)还存在其他水化学性质类型, 因此为镍设定了不同的 PNEC 值。在欧盟风险评估中选取了这些不同的生态区域(如表 3 所示), 旨在涵盖欧盟地表水多种典型的物理化学条件(pH 值为 6.67-8.2; 硬度为 27.8-260 毫克碳酸钙/升、DOC 为 2.5-27.5 毫克/升)。因此, 根据水的化学性质, 欧盟地表水典型生态区域的 PNEC 值在 3.6-21.8 微克镍/升范围内变动。为欧盟地表水不同生态区域算出的水化学性质和 HC₅/PNEC 中值如表 3 所示。



分类学群体	物种	最敏感终点	物种 NOEC/L(E)C ₁₀ 平 均值(µg/L)
水藻	尖细栅藻	生长率	35.9
	刺链带藻	生长率	61.8
	二角盘星藻	生长率	62.0
	衣藻	生长率	77.3
	镰形纤维藻	生长率	78.8
	小球藻	生长率	115.3
	小空星藻	生长率	114.1
	伪蹄形藻	生长率	98.5
高等植物	浮萍	生长	41.7
	膨胀浮萍	生长率	23.3
轮虫动物	萼花臂尾轮虫	内在生长率	670.6
软体动物	静水椎实螺	生长	6.7
	<i>Juga plicifera</i>	死亡率	109.7
水蚤	网纹水蚤	繁殖率	7.5
	方形网纹蚤	死亡率	20.4
	锯截异缘蚤	繁殖率	26.1
	老年低额蚤	繁殖和死亡率	35.9
	美丽网纹蚤	繁殖和死亡率	35.8
	近亲尖额蚤	死亡率	41.5
	长刺蚤	死亡率	56.6
	大型蚤	繁殖率	50.7
昆虫	<i>Clistoronia magnifica</i>	死亡率	62.2
	摇蚊	生物量	481.7
水螅虫	水螅	生长	369.0
片脚类动物	钩虾	死亡率	94.3
鱼类	斑马鱼	畸形	99.2
	呆鲮鱼	生长	108.7
	虹鳟	生长	324.5
两栖动物	<i>Xenopus laevis</i>	畸形	293.3
	<i>Gastrophryne carolensis</i>	死亡率	384.3
	<i>Bufo terrestris</i>	生长	1265.9

表 2: 某些淡水物种最敏感终点的标准化镍平均生态毒性数据

生态区域	水化学性质	HC ₅ 中值 (µg/L)	PNEC (µg/L) ⁱⁱ
荷兰沟渠	pH 6.9, H 260 mg/L, DOC 12.0 mg/L	43.6	21.8
英国 Otter 河	pH 8.1, H 165 mg/L, DOC 3.2 mg/L	8.1	4.1
英国泰晤士河	pH 7.6, H 159 mg/L, DOC 8.0 mg/L	19.0	9.5
荷兰莱茵河	pH 7.8, H 217 mg/L, DOC 2.8 mg/L	10.8	5.4
西班牙埃布罗河	pH 8.2, H 273 mg/L, DOC 3.7 mg/L	8.7	4.4
意大利蒙纳特湖	pH 7.7, H 48.3 mg/L, DOC 2.5 mg/L	7.1	3.6
瑞典中性-酸性湖	pH 6.7, H 27.8 mg/L, DOC 3.8 mg/L	12.1	6.1

表 3: 欧盟不同生态区域的水化学性质和 HC₅中值/PNEC 值概要

4 结论和后续步骤

本情况报道介绍了采用 SSD 法进行统计外推, 通过数据收集、筛选和整合来推导淡水环境下 PNEC 值的方法。由于淡水的物理化学性质 (pH 值、硬度和 DOC) 可以减轻镍的生态毒性, 因此强烈建议采用第 4 号情况报道所述的生物有效性模型对生态毒性数据进行标准化处理, 从而用以推导 PNEC。

5 欧盟风险评估文件链接

可通过以下网址检索到《镍和镍化合物环境风险评估》的最终报告:

<http://echa.europa.eu/documents/10162/cefd8bc-2952-4c11-885f-342aac769b3>

(上次访问时间为 2015 年 7 月)

健康与环境风险科学委员会的意见见以下网址:

http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scher/docs/scher_o_112.pdf (上次访问时间为 2015 年 7 月)

6 参考资料

Aldenberg, T. and Jaworska, J. S. 2000. Estimation of the hazardous concentration and fraction affected for normally distributed species sensitivity distributions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46, 1-18.

伦敦研讨会, 2001 年。《专家咨询研讨会关于用于环境效应评估的统计外推方法的报告》。英国伦敦欧洲化学品管理局, 2001 年 1 月 17-18 日。

筛选资料数据集 (SIDS) 的初期评估会议 (IAS, 工业及应用数学学 (SIAM) 28, 渥太华, 加拿大安大略省, 2008 年 10 月。

Van Vlaardingen, P. L.; T. P. Traas; A. M. Wintersen; and T. Aldenberg. 2004. ETX 2.0. A program to calculate risk limits and fraction affected, based on normal species sensitivity distributions. Report no. 601501028/2004, National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, The Netherlands.

i 考察其他或新的生态毒性数据时也适用质量筛选标准。

ii 采用评估系数 2 计算 PNEC。

欧盟镍环境风险评估的情况报道

这是关于《欧盟现有物质镍的风险评估》（EU RA）环境部分有关问题的一系列内容情况报道中的第一份。这些情况报道摘录了关键技术资料并提供了实施指导，旨在协助读者理解 EU RA 中阐述的复杂环境问题和概念。

镍生产商环境研究协会欢迎读者提出与 EU RA 中所采用概念和方法有关的问题。咨询联系方式为：

2525 Meridian Parkway, Suite 240

Durham, NC 27713, USA

电话：1-919-595-1950

Chris Schlekot, 博士、美国认证毒理学专家

cschlekat@nipera.org

Emily Garman, 博士

egarman@nipera.org

本情况报道由 ARCHE 公司的 Patrick Van Sprang 编写

：

Stapelplein 70, b 104, B-9000 Gent, Belgium.

patrick.vansprang@arche-consulting.be