

土壤环境中 PNEC 值的数据收集、选择和推导

现有物质镍的环境风险评估是在 2008 年完成的。对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 793/93 号条例（EEC）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）：



镍在土壤中生态毒性测试的野外研究。

- 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（参见第 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资料和/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适用性进行评价。本情况报道就如何对土壤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 在推导土壤的 PNEC 值时采用一种逐步逼近的方法。图 2 给出了推导土壤环境中镍的临界效应浓度（PNEC）所需完成的步骤。

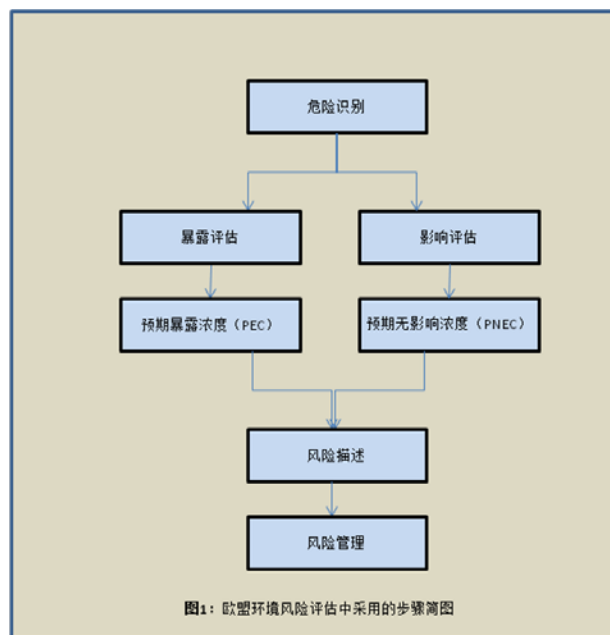
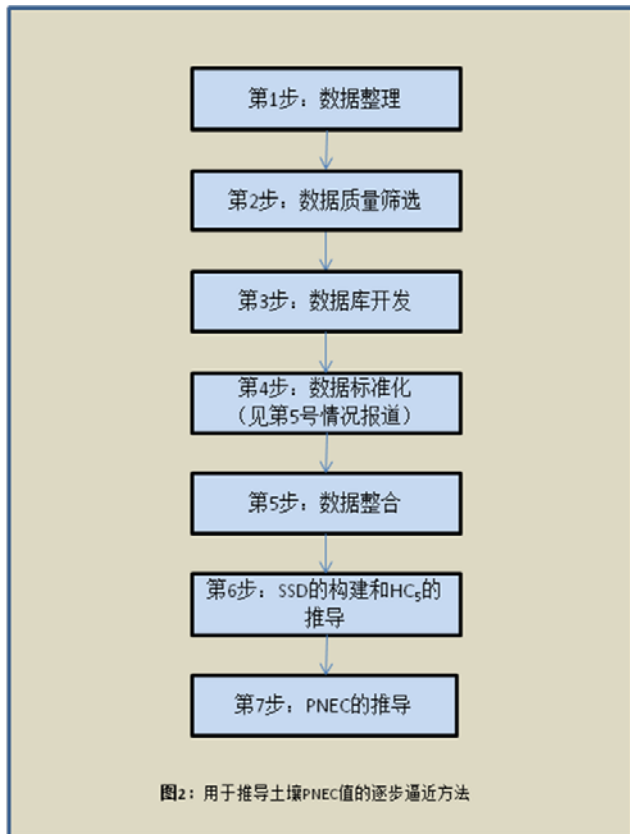


图1：欧盟环境风险评估中采用的步骤简图

2 导则

2.1 数据收集

镍对土壤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。将镍对土壤生物的慢性毒性数据整理成一个很大的数据集。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¹⁾进行了质量筛选：

- 保留以下生物群体的数据：高等植物、无脊椎动物和微生物；
- 关于土壤中高等植物和无脊椎动物的数据包含以下相关评价终点：存活、生长、繁殖、凋落物分解和丰度；
- 关于土壤中微生物的数据包含以下相关评价终点：呼吸、硝化作用、矿化作用、生长和酶活性；
- 植物、无脊椎动物和微生物过程的毒性试验只在天然和人工土壤中进行，排除了在溶液培养条件下进行的试验；

- 对于微生物酶活性的毒性试验，如果试验的 pH 值与原状土的 pH 值差异很大，则加以排除；
- 报道的结果包括实测 pH 值和阳离子交换能力（CEC）；
- 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）；
- 测试介质的物理化学性质（pH 值和 CEC）范围处于已开发/已验证的生物有效性模型（BLM）的范围内（5号情况报道）；
- 数据来自于按已被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所采用的方法；
- 用可溶性镍盐（例如氯化镍和硫酸镍）实施毒性试验；
- 优先考虑在试验浓度中使用实测镍浓度；
- 毒性数据与土壤中的总镍浓度（是指在未进一步限制的情况下用强酸萃取）相关，试验结果以毫克镍/千克干重表示；
- 观察到明显的剂量—效应；
- 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；
- 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土壤 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，选择产生一个关于镍对土壤生物生态毒性的广泛的高质量数据库。实际上，该数据库包含了 42 个不同的“物种/过程”平均值，其中包括 52 个微生物过程的 EC₁₀/NOEC 值、16 个酶过程的 EC₁₀/NOEC 值、68 个植物 NOEC 值和 37 个无脊椎动物值。

《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）

考虑土壤中镍的生物有效性时，很多因素对于确定镍对土壤生物的生态毒性非常重要。

- **镍的形态：**镍可能会以具有高生物有效性的可溶形态进入土壤环境，也可能以具有低生物有效性的难溶形态进入土壤环境。
- **老化：**外源土壤中镍的毒性相对高于野外污染土壤的镍毒性，这在很大程度上取决于将可溶性镍盐添加到土壤中进行毒性测量的时间。外源土壤中镍的生物有效性和毒性往往会随时间递减，递减规律取决于土壤 pH 值。
- **标准化：**镍的毒性在很大程度上取决于土壤类型。具体而言，镍对植物、无脊椎动物和微生物过程的毒性会随着土壤 CEC 的升高而递减。

如需进一步的指导，请参见第 5 号情况报道《土壤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，则通过计算其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

如果有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/过程）到高（最不敏感物种/过程）评级。随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，以构建出物种敏感性分布（SSD）（Aldenbergh 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土壤 PNEC：

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

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由《金属环境风险评估指南》（MERAG）文件（2006 年）所确定的 6 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 5 号情况报道）是否能允许所有物种的毒性数据进行标准化？】
- 统计外推法（例如，SSD 与毒性数据的拟合度如何？）
- 野外研究与中宇宙研究之间的对比以及 PNEC（例如，PNEC 值对中宇宙/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土壤中镍阈限浓度的中宇宙/野外研究数据。另外，用于开发和验证生物有效性模型的物种和生命策略的数目有限，这导致了不确定性的增大。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. 微生物介导过程（例如呼吸、反硝化作用、N 矿化作用等）
2. 昆虫（例如弹尾目）
3. 寡毛纲动物（例如爱胜蚓属、线蚓属）
4. 任何寡毛纲或任何仍未被表述的动物门的一个科
5. 高等植物（单子叶植物）
6. 高等植物（双子叶植物）

表 1：基于 MERAG 文件（国际矿业和金属协会，2007 年）所开发标准的分类学群体要求

3 示例

3.1 数据收集

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土壤生物的高质量慢性生态毒性数据。

3.3 数据库开发

《镍和镍化合物环境风险评估》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, 按照丹麦土壤的主导物理化学条件对数据进行标准化处理。

分类学群体/过程	物种	最敏感终点	物种 NOEC/L(E)C ₁₀ 平均值
高等植物	番茄	茎叶产量	182
	大麦	根生长量	293
	菠菜	产量	75
	燕麦	籽粒产量	82
	紫花苜蓿	植株总产率	105
	萝卜	产量	170
	洋葱	产量	277
	葫芦巴豆	产量	497
	黑麦草	产量	46
	莴苣	叶产量	139
	玉米	未报道	209
无脊椎动物	跳虫	繁殖率	398
	角跳虫	繁殖率	277
	赤子爱胜蚓	繁殖率	281
	罐蚓	繁殖率	164
	维尼斯爱胜蚓	繁殖率	132
	粉正蚓	死亡率	918
微生物过程/物种	硝化作用	硝酸根产量	160
	N-矿化作用	硝酸根产量	253
	葡萄糖呼吸作用	二氧化碳释放量	168
	玉米呼吸作用	二氧化碳释放量	255
	黄柄曲霉	菌丝生长	492
	黄曲霉菌	菌丝生长	554
	棒曲霉	菌丝生长	43
	黑曲霉	菌丝生长	563
	蠕形青霉	菌丝生长	163
	匍枝根霉	菌丝生长	412
	绿色木霉	菌丝生长	738
	粘帚霉	菌丝生长	294
	粘质沙雷氏菌	菌落计数	234
	普通变形杆菌	菌落计数	46
	蜡样芽孢杆菌	菌落计数	408
	诺卡氏菌	菌落计数	263
	深红酵母	菌落计数	357
	呼吸作用	二氧化碳释放量	137
	谷氨酸酯呼吸作用	二氧化碳释放量	51
	ATP 含量	/	87
酶活性	脲酶	/	293
	磷酸酶	/	639
	芳基硫酸酯酶	/	1164
	脱氢酶	/	28
	蔗糖酶	/	87
	蛋白酶	/	87

表 2: 某些物种最敏感终点的镍平均生态毒性数据

丹麦土壤的表征参数是：pH 值为 6.3、CEC 为 10.4 厘摩尔/千克、粘土含量为 8.9%、有机质 (OM) 含量为 0.6%。

3.5 数据整合

根据 2.5 节所述的标准对所选择的镍对土壤生物的高质量慢性生态毒性标准化数据进行整合。最敏感终点老化的标准化（按丹麦土壤的主导条件）物种的 NOEC/L(E)C₁₀ 平均值见表 2。

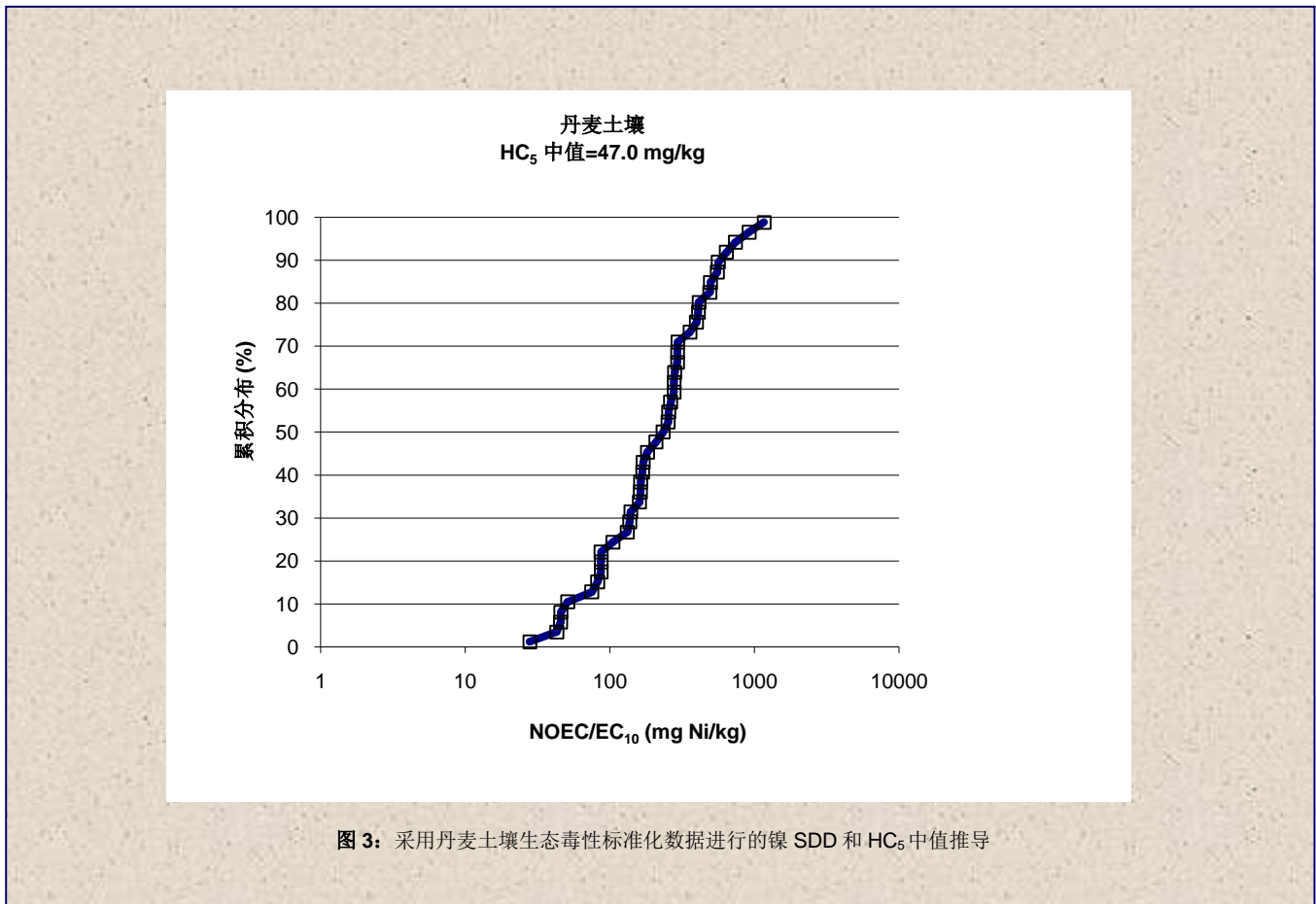
3.6 SSD 的构建和 HC₅ 中值的推导

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 ETx 模型计算第 5 个百分点中值。按丹麦土壤的主导物理化学条件进行的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

在计算土壤 HC₅ 中值时采用的 AF 值为 2，计算结果为：PNEC=HC₅中值/2=47.0 Ni/kg / 2=23.5 mg Ni/kg。

上面镍 SSD 构建和 PNEC 推导的示例仅适用于丹麦土壤的主导化学性质。但由于欧盟土壤还存在其他土壤化学性质类型，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），旨在涵盖欧盟土壤多种典型的物理化学条件（pH 值为 3.0-7.5、CEC 为 2.4-36 厘摩尔/千克、粘土含量为 7-46%）。因此，根据土壤的化学性质，欧盟土壤中典型生态区域的 PNEC 值在 4.3-96.2 毫克镍/千克范围内变动。为欧盟不同土壤生态区域算出的土壤化学性质和 HC₅/PNEC 中值如表 3 所示。



生态区域	土壤用途	土壤化学性质	L/A 系数 ⁱⁱ	HC ₅ 中值 (µg/L)	PNEC (µg/L) ⁱⁱⁱ
瑞典酸性砂质土	耕地	pH 4.8, 有机质 2.8%, 粘土 7%, CEC 2.4 cmol/kg	1.05	8.5	4.3
荷兰壤质土	耕地	pH 7.5, 有机质 2.2%, 粘土 26%, CEC 20 cmol/kg	3.01	99.2	49.6
荷兰泥炭土	草地	pH 4.7, 有机质 40%, 粘土 24%, CEC 35 cmol/kg	1.04	186.3	93.2
德国酸性砂质土	林地	pH 3.0, 有机质 9%, 粘土 7%, CEC 6 cmol/kg	1.0	25.0	12.5
希腊粘质土	林地	pH 7.4, 有机质 4.5%, 粘土 46%, CEC 36 cmol/kg	2.75	192.3	96.2
丹麦各类土壤	耕地和林地	pH 6.3, 有机质 0.6%, 粘土 8.9%, CEC 10.4 cmol/kg	1.38	47.1	23.6

表 3: 欧盟不同生态区域 HC₅中值/PNEC 值土壤化学性质概要

4 结论和后续步骤

本情况报道介绍了以 SSD 为基础推导土壤环境下 PNEC 值时所采用的数据收集、筛选和整合方法。与土壤的长期反应（例如老化）以及土壤的物理化学性质（即 pH 值、粘土含量和有机质含量）可以减轻镍的生态毒性，因此强烈建议采用第 5 号情况报道所述的生物有效性模型对将生态毒性数据进行老化和标准化处理，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）

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 淋洗老化系数（L/A 系数）是指淋洗（由于改变了离子强度）和老化（由于长期反应）对土壤中镍的生物有效性和毒性的综合效应。

iii 采用评估系数 2 计算 PNEC。

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.

ICMM. 2007. MERAG: Metals Environmental Risk Assessment Guidance. ISBN 978-0-9553591-2-5.

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.

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二份。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:

镍生产商环境研究协会
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