

海洋水生环境中 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于 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）：



拟球海胆是镍海洋生态毒性数据库中具有代表性的棘皮动物之一。

- 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（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 结论

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适应性进行评价。本情况报道就如何对海洋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 在推导海洋水生环境的 PNEC 值时采用了一种逐步逼近的方法。图 2 给出了推导海洋水生环境中镍的临界效应浓度（PNEC）所需完成的步骤。

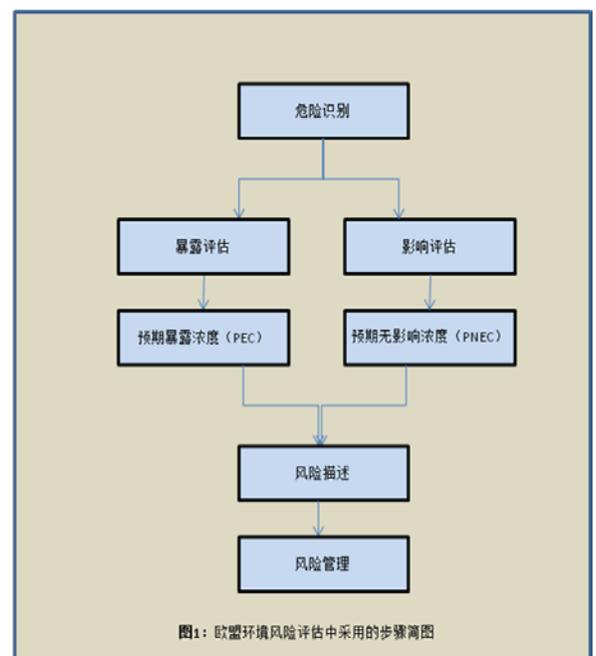


图1：欧盟环境风险评估中采用的步骤简图

2 导则

2.1 数据收集

镍对海洋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。将镍对海洋生物的慢性毒性数据整理成一个很大的数据集。本次评估中未包含入海河口物种。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：微藻类和大藻类、无脊椎动物和鱼类；
- 数据包含以下相关终端：存活率、发育率、生长率和/或繁殖率；
- 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 值和盐度；
- 毒性试验是在人工海水或天然海水中的进行的，盐度范围是 28-39ppt；
- 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价）；
- 只采用慢性毒性数据；
- 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 Ni/L 表示；以及
- 采用适当的统计方法推导生态毒性阈值。

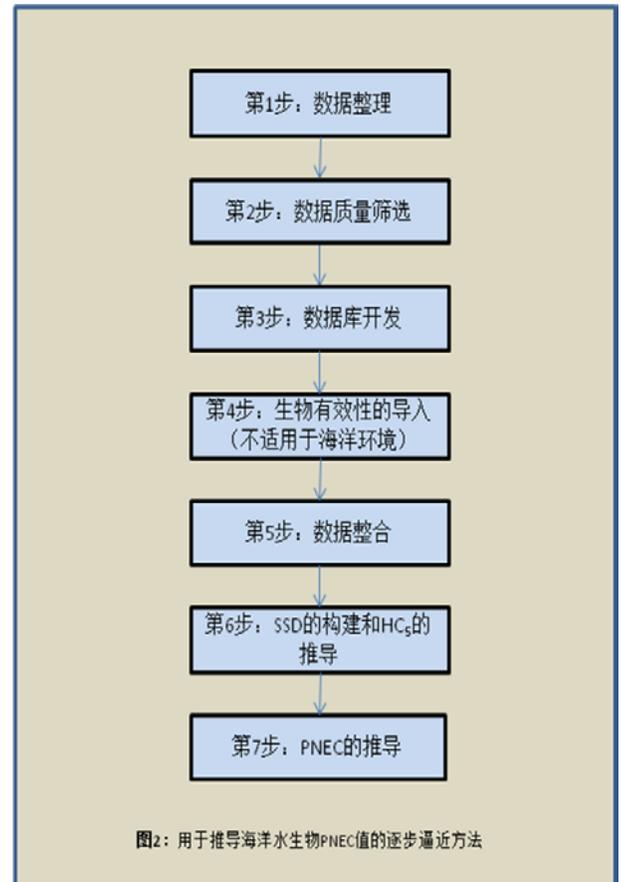
只有满足以上标准的已有生态毒性数据才会用于海洋水生生物 PNEC 的推导。

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海洋生物生态毒性的大型高质量数据库。实际上，该数据库包含了来自 25 个高质

L(E)C₁₀/NOEC 值【微藻类和大藻类有 9 个，无脊椎动物有 14 个，鱼类有 2 个】的 14 个生物科的 15 个“物种手段”。

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



2.4 数据标准化

影响海洋环境中镍毒性的绝大多数已知的物理化学性质（即 pH 值、阳离子浓度和盐度）在沿海海水中都较为一致。只有一个参数【即溶解有机碳（DOC）】在海水中变化较大。但对海洋生物的镍毒性与 DOC 之间的关系仍未可知。因此，还未对已整理到公认的高质量生态毒性数据库中的影响浓度【NOEC/L(E)C₁₀】进行毒性数据标准化。所有海洋生态毒性试验都是在低 DOC 下进行的，以便使生物有效性最大化。因此，所采用的方法代表了合理最坏情况的 PNEC 值。

2.5 数据整合

对高质量生态毒性数据进行了分组/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)。

完成数据整合后, 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。该方法对生态毒性数据从低 (最敏感物种) 到高 (最不敏感物种) 进行了评级, 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 (Aldenberg 和 Jaworska, 2000 年)。但由于该分布曲线拟合度较差, 因此采用其他分布来拟合海洋毒性数据。在每个统计学相关的 SSD 中, 计算出第 5 个百分点值 (中间置信区间), 并计算出最终选择的 HC₅ 中值将之作为第 5 个百分点中值的平均值。

适当评估系数的选择以及 PNEC 的推导

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, 这取决于具体情况。因此, 可采用以下公式计算海洋水生 PNEC:

$$\text{海洋水生 PNEC} = \text{HC}_5 \text{中值} / \text{AF}$$

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的多样性 (例如, 数据库是否包含海洋生物所有的主要群体?)
- 物种数目 (例如, SSD 是否包含至少 10 个不同的 L(E)C₁₀/NOECs 值, 最好是 15 个以上?)
- 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 值对在围隔/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, 没有围隔/野外研究能确定野外条件下海水中的镍阈限浓度。另外, 并非所有海洋分类学群体都包含在海洋毒性数据库中。另一方面, 毒性试验是在

倾向于使生物有效性最大化的条件下进行的, 因此采用 AF 值 2 估算的 PNEC 值远低于数据库中的最低实测毒性值。因此, 基于证据权重, 建议采用的 AF 值为 2。

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海洋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

海洋水生环境没有生物有效性校正工具, 因此没有对海洋水生环境进行毒性数据标准化。

3.5 数据整合

根据 2.5 节所述标准对所选择的镍对海洋生物的高质量慢性生态毒性数据进行整合。表 1 列出了最敏感终点未标准化的物种 NOEC/L(E)C₁₀ 平均值。应当注意的是, 海洋鱼类【杂色鲭和拟银汉鱼】是对镍暴露最不敏感的群体。环节动物【刺沙蚕】、软体动物【红鲍螺】和甲壳类动物【拟糠虾】均为最敏感的海洋生物。

3.6 SSD 的构建和 HC₅ 中值的推导

对表 1 中的物种 NOEC/L(E)C₁₀ 平均值从低到高进一步评级。然后利用 ETx 模型对评级后的毒性数据进行常规对数正态分布拟合。但该模型并没有实现毒性数据的明显拟合。因此, 设计了一种替代方法来评价 SSD 的其他几种曲线拟合函数。在这种“证据权重”方法中, 只选择了已有毒性数据集的统计显著性参数分布函数和非参数“灵活核密度估计”用于 PNEC 的最终推导。因此, HC₅ 中值是根据各种参数和非参数分布函数计算出来的, 由此得出的参数分布函数的 HC₅ 中值在 5.3μg/L 到 25.4μg/L (平均值为 19.9μg/L) 之间, 非参数分布函数的 HC₅ 中值为 14.5。与欧盟成员国和报告起草人讨论后决定采用 19.9μg/L 和 14.5μg/L 作为中值, 即以 17.2μg/L 作为推导 PNEC 的最终 HC₅ 中值。采用 @Risk 软件 (第 5 版) 计算的非标准化镍生态毒性的参数分布函数和 HC₅ 中值的平均值如图 3 所示。

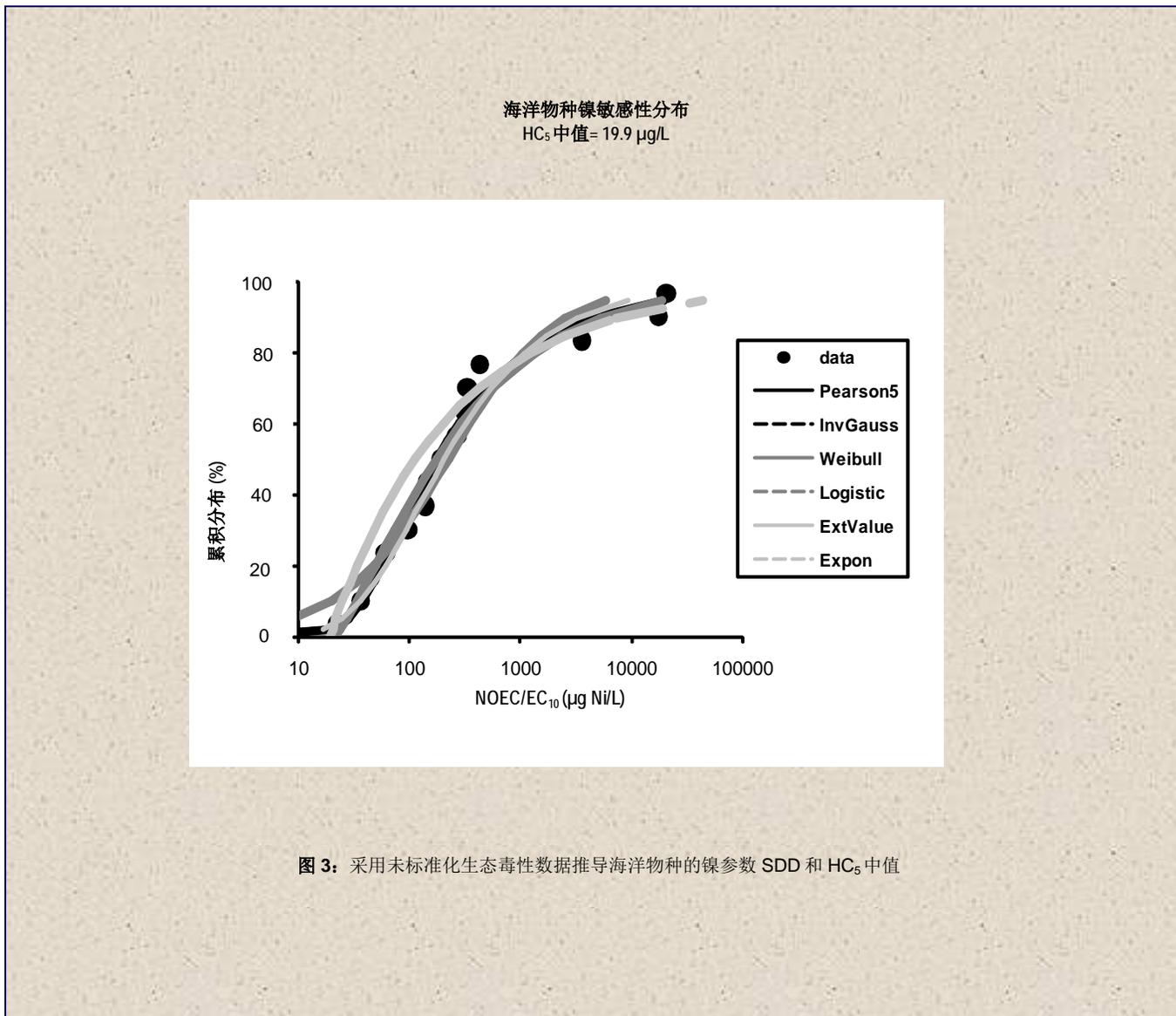
非标准化镍生态毒性核分布函数的非参数分布函数和 HC₅ 中值的平均值如图 4 所示。

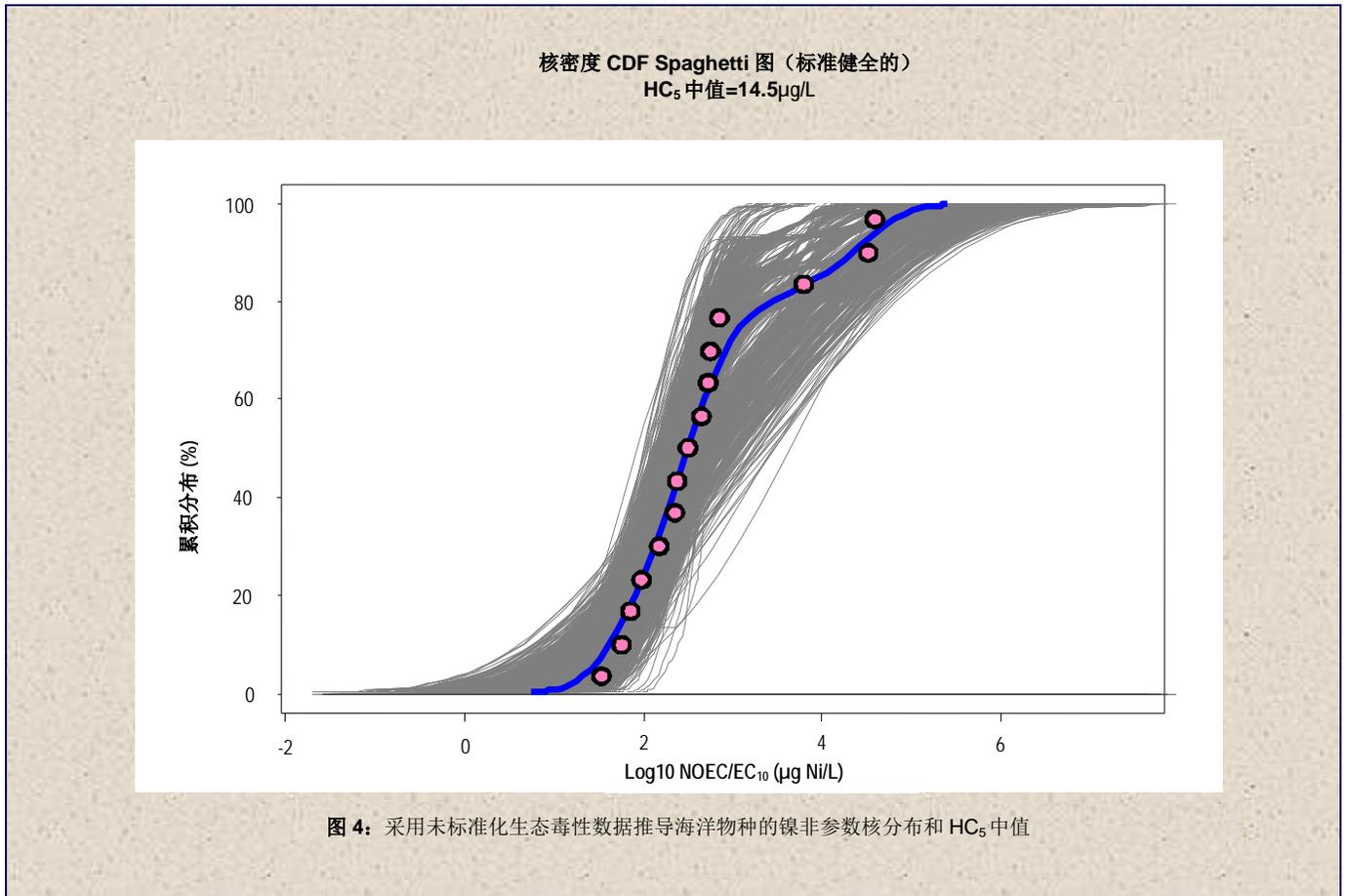
3.7 PNEC 的推导

将 AF 值 2 应用于 HC₅ 中值平均值的计算, 得出海洋水生物 PNEC = HC₅ 中值 (平均值) / 2 = 17.2 μg/L / 2 = 8.6 μg/L。

分类学群体	物种	最敏感终点	物种 NOEC / L(E)C ₁₀ 平均值 (μg/L)
微藻类	盐生杜氏藻	生长率	17,891
	中肋骨条藻	生长率	316.5
大藻类	巨藻	生长率	96.7
	环节藻	繁殖	144.0
环节动物	刺沙蚕	繁殖	22.5
软体动物	长牡蛎	发育	431.0
	紫贻贝	发育	269.7
	红鲍螺	变态 (发育)	36.4
棘皮动物	拟球海胆	发育	139.0
	沙海胆	发育	191.0
	紫海胆	发育	335.0
甲壳类动物	<i>Mysidopsis intii</i>	生长	45.2
	<i>Mysidopsis bahia</i>	繁殖	61.0
鱼类	杂色鲮	生长	20,760.0
	拟银汉鱼	死亡率	3,599.0

表 1: 某些海洋物种最敏感终点的镍平均生态毒性数据





4 结论和后续步骤

本情况报道介绍了以采用 SSD 法的统计外推法为基础推导海洋水生环境 PNEC 值时所采用的数据收集、筛选和整合方法。

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/cefd8b-c-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. 和 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.

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。

i 考察其他或新的生态毒性数据时也适用质量筛选标准。

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三份。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 Schlekat, 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