

应用淡水生物毒性数据推导海水水质基准的可行性及适用性初探

穆景利^{1,2}, 王莹¹, 王菊英¹

(1. 国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连 116023; 2. 厦门大学 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学 环境科学中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 在海洋环境风险评价及环境标准与基准的制定中, 由于海水生物毒性数据的欠缺, 通常引入淡水数据加以补充, 以此推导海水的预测无效应浓度(PNEC), 但该方法所推导 PNEC 的“失真”程度目前尚未完全清晰。本研究选取了 Pb、Cd、马拉硫磷和狄氏剂四种典型化合物, 应用 SSD 模型方法比较分析了分别基于淡水生物和海水生物以及二者一并使用推导的 PNEC 值之间的差异性和相关性。结果发现: 淡水生物与海水生物对各化合物响应的敏感性具有一定的差异。对于重金属, 淡水物种可能对其胁迫更具敏感性, 将淡水数据与海水数据一并使用所获得 PNEC 可有效的保护海洋生物; 对于有机磷和有机氯农药, 海水生物通常更具敏感性, 淡水数据的介入和应用可能会对部分海洋生物造成部分“欠保护”现象, 但总体上, 淡水 HC_5 与海水 HC_5 二者相差不大, 可通过适当的安全因子加以校正。

关键词: 物种敏感性分布模型; SSDs; 风险评价; 预测无效应浓度; PNEC; 海洋环境
中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2012)01-0092-05

Preliminary analysis on feasibility and applicability of using freshwater data to extrapolate the saltwater marine quality criteria

MU Jing-li^{1,2}, WANG Ying¹, WANG Ju-ying¹

(1. National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China; 2. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In marine environmental risk assessment and environmental quality standards setting, there is generally a lack of saltwater toxicity data for extrapolation the PNEC (predicted no effect concentration), leaving an unknown margin of uncertainty in saltwater assessments that utilize surrogate freshwater data. Here, we use species sensitivity distributions (SSDs) to determine if freshwater datasets are adequately protective of saltwater species assemblages for four chemical substances. For the metal compounds among these data, freshwater data were generally protective because freshwater organisms tended to be more sensitive. In contrast, for organophosphate and organochlorine pesticides compounds, saltwater species tended to be more sensitive, and these data suggested that freshwater data were not necessarily protective of saltwater organisms. On the basis of the data reported in this article, it seems that a modest safety factor should be applied if freshwater data are used to protect saltwater organisms from pesticides exposure.

Key words: species sensitivity distributions; SSDs; risk assessment; predicted no effect concentration; PNEC; marine environment

预测无效应浓度 (predicted no-effect concentration, PNEC) 的确定是进行污染物海洋环境风险评价的基础和关键, 是研究与制定相关环境标准或决策的科学依据。

PNEC 的推导都是以有限的实验室急性 (LC_{50} 或 EC_{50}) 和慢性毒性 (NOEC) 实验数据为基础, 因此必须从少数生物物种的短期毒性实验结果外推至污染物在较长时期内对

收稿日期: 2011-01-11, 修订日期: 2011-09-01

基金项目: 海洋公益性行业科研专项 (200805090, 201105013); 国家“863”项目 (2007AA09Z126)

作者简介: 穆景利 (1979-) 男, 河北省承德人, 助理研究员, 从事污染物海洋环境效应、基准和生态风险评价研究。E-mail: jilmu@nmemc.gov.cn

通讯作者: 王菊英 (1967-) 女, 研究员, 从事海洋环境监测与评价、环境质量标准与基准研究。E-mail: jywang@nmemc.gov.cn

整个海洋生态系统的影响^[1-2]。围绕着 PNEC 的推导,各国学者提出了多种计算方法,但大致分为两大类方法:一类是基于敏感生物最低毒性终点的评价因子法(assessment factor, AF);一类是基于物种敏感性分布(species sensitivity distributions, SSDs)模型的统计学外推法,根据曲线的分布特征不同,又分为 log-triangular、log-logistic 和 log-normal 等多种推导方法^[3]。无论采用哪种方法,均需要大量的水生生物毒性数据来加以支持。相对淡水生态系统而言,海水生物的毒性数据却远比淡水生物的毒性数据要少。为解决这一矛盾,在假设淡水和海水生物具有相似敏感性的前提下,更多情况下是引入淡水生物的毒性数据用于补充海水生物毒性数据的不足,一并推导特定污染物的 PNEC。但淡水和海水生物之间由于栖息环境、生理构造及进化水平等诸多方面存在差异,二者之间的敏感性势必不尽相同,由此推导的 PNEC 可能对环境存在“过保护”或“欠保护”现象。

本文在前人研究的基础上,借鉴 Leung 等^[4]提出的方法,根据当前可用的淡水和海水生物毒性数据,比较研究了暴露于同种化合物下淡水和海水生物之间的敏感性分布情况,并应用 SSD 模型方法比较分析了分别基于淡水生物和海水生物以及二者一并使用推导的 PNEC 值之间的差异性和相关性。其目的在于评估由淡水生物推导海水 PNEC 或水质基准的差异程度及合理性,并针对研究结果为今后海水 PNEC 的计算在毒性数据取舍和推导方法方面提出展望和建议,以期为我国开展污染物海洋环境 PNEC 的推导与风险评价和相关标准/基准的制定和修订提供参考和借鉴。

1 材料与方 法

选取研究广泛、毒性数据相对较多的重金属、有机氯和有机磷农药三大类污染物中的典型化合物为研究对象,以镉(Cd)、铅(Pb)、狄氏剂(Dieldrin)和马拉硫磷(Malathion)等四种化合物为代表。毒性数据来源美国环境保护署(US EPA)水生生物毒性数据库(ECOTOX, <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>),从中提取 1980~2009 年间淡水和海水水生生物的急性毒性数据(半致死浓度, LC_{50})。在获得上述数据基础上,根据 Klimisch 等^[5]提出的分类标准和研究中的实验设计、毒理学指标、实验方法、实验条件以及化学物质的分析方法,选取达到可靠性的毒理学数据用于推导 PNEC。

对于同一受试生物有多组毒性数据时,以几何均值表征,各毒性数据经对数化处理后构建 SSD 模型,以 log-logistic 和 log-normal 两种常用的分布模型分别估算各自第 5 百分位点所对应的毒性浓度(hazard concentration, HC_5)作为 PNEC 值。

2 结 果

SSD 模型是根据受试物种的多寡而构建,从收集数据

的结果看,四种化合物所涉及的受试物种范围为 14~258 种,所构建的 SSD 分布曲线及生物分类组成比例见图 1~4。采用 log-logistic 和 log-normal 两种分布方法分别推导的各化合物 HC_5 值及 95% 置信区间见表 1 和表 2。从表 1 和表 2 中可以看出,同一组毒性数据应用 log-logistic 和 log-normal 两种方法所推导的 HC_5 值比较接近;基于淡水生物和海水生物及二者一并推导的 HC_5 值除 Pb 存在较显著差异外,其他化合物差异不大。

对于 Pb 而言,由淡水数据和海水数据所拟合的物种分布曲线斜率却相差较大,所推导的 HC_5 值相差 20 倍之多(见表 1、表 2 和图 1)。在构建 SSD 模型数据集的物种组成上,淡水数据均涵盖 5 大生物门类 18 种生物,包括鱼类、甲壳类、两栖类、轮虫类和扁形类等,其中代表性较强的鱼类和甲壳类得以较好的体现,分别为 56% 和 26%;海水数据涵盖 5 大生物门类 14 中生物,包括鱼类、甲壳类、软体类、藻类和轮虫类,其中鱼类、甲壳类和软体类等作为海水生物的代表性门类,分别为 11%、59% 和 24%(见图 1)。尽管在淡水数据中软体和昆虫动物、海水中环节动物的数据欠缺,但从淡水与海水 HC_5 相差程度上看,应用淡水数据和与海水数据一并使用所推导的 PNEC 均可充分的保护海水生物。

由 Cd 的淡水数据和海水数据所构建的 SSD 具有高度的一致性,且所推导的 HC_5 相差不大。在构建 SSD 模型物种组成方面,淡水和海水数据集中所涵盖的物种种类较多,物种多样性较为丰富,淡水涵盖了 7 大类 64 种生物,包括鱼类、甲壳类、昆虫类、两栖类、软体类、轮虫类和腔肠类等,其中以鱼类、甲壳类和昆虫类为主,分别为 27%、26% 和 32%;海水涵盖了 7 大类 43 种生物,包括鱼类、甲壳类、藻类、软体类、昆虫类、轮虫类和多毛类等,其中以鱼类和甲壳类为主,分别为 50% 和 41%(见图 2)。从物种组成、代表性和 HC_5 大小等方面看,海水和淡水生物对 Cd 的敏感性相似,淡水数据可用于推导海水 HC_5 。

对于有机磷农药马拉硫磷,由海水生物数据所推导的 HC_5 要略低于淡水生物(见表 1、表 2 和图 3),海水生物可能敏感于淡水生物。在构建 SSD 模型数据集的物种组成上,淡水数据均涵盖 6 大生物门类 224 种生物,包括鱼类、甲壳类、两栖类、轮虫类和昆虫类等,以鱼类、昆虫类和软体类为主,分别为 34%、42% 和 12%;海水数据涵盖 5 大生物门类 34 中生物,包括鱼类、甲壳类、软体类、昆虫类和腔肠类,以鱼类和甲壳类为主,分别为 34% 和 60%(见图 3),而软体类与淡水相比,所占比例与可用数据较少,仅为 3%。可见,在淡水方面具有大量的数据可用,且涵盖的生物种类也较为多样,而海水方面可用数据较少,且环节类、扁形类动物等数据完全欠缺,应用淡水数据和与海水数据一并使用所推导马拉硫磷的 PNEC 可能会对部分海水生物造成“欠保护”。

对于有机氯农药狄氏剂,由海水生物数据所推导的 HC_5 要低于淡水生物,后者约为前者的 2 倍。在构建 SSD

模型数据集的物种组成上,淡水数据均涵盖5大生物门类64种生物,包括鱼类、甲壳类、两栖类、软体类和昆虫类等,以鱼类、昆虫类和甲壳类为主,分别为59%、16%和15%;海水数据涵盖5大生物门类34中生物,包括鱼类、甲壳类、软体类、轮虫类和腔肠类,以鱼类和甲壳类为主,

分别为52%和31%(见图4)。可见,在淡水和海水数据集中物种的代表性和组成比例具有一定的相似性,但淡水 HC_5 却高于海水2倍之多,表明应用淡水数据和与海水数据一并使用所推导狄氏剂的PNEC可能会对部分海水生物造成“欠保护”。

表1 基于log-normal分布函数的 HC_5 比较(单位: $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Tab.1 Comparison of the freshwater and saltwater species sensitivity distributions using the log-normal model

化合物	淡水			海水			全部(淡水与海水)		
	<i>n</i>	HC_5	置信区间	<i>n</i>	HC_5	置信区间	<i>n</i>	HC_5	置信区间
Pb	18	29.51	29.26 ~ 119.26	14	660.69	224.82 ~ 1226.31	32	91.20	26.41 ~ 214.46
Cd	64	10.71	4.69 ~ 27.36	43	8.49	1.02 ~ 13.32	107	9.41	3.79 ~ 16.12
马拉硫磷	224	3.68	2.08 ~ 6.12	34	1.24	0.26 ~ 3.18	258	3.35	2.04 ~ 6.12
狄氏剂	64	0.89	0.42 ~ 1.57	34	0.40	0.12 ~ 0.91	98	0.67	0.36 ~ 1.09

表2 基于log-logistic分布函数的 HC_5 比较(单位: $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Tab.2 Comparison of the freshwater and saltwater species sensitivity distributions using the log-logistic model

化合物	淡水			海水			全部(淡水与海水)		
	<i>n</i>	HC_5	置信区间	<i>n</i>	HC_5	置信区间	<i>n</i>	HC_5	置信区间
Pb	18	33.88	26.20 ~ 132.27	14	683.91	270.11 ~ 1202.55	32	124.45	28.42 ~ 290.69
Cd	64	12.88	4.90 ~ 30.89	43	8.09	2.41 ~ 19.71	107	10.72	3.91 ~ 23.47
马拉硫磷	224	3.39	1.77 ~ 7.02	34	1.21	0.22 ~ 3.30	258	2.43	1.01 ~ 5.38
狄氏剂	64	0.74	0.39 ~ 1.40	34	0.40	0.08 ~ 0.86	98	0.58	0.29 ~ 1.15

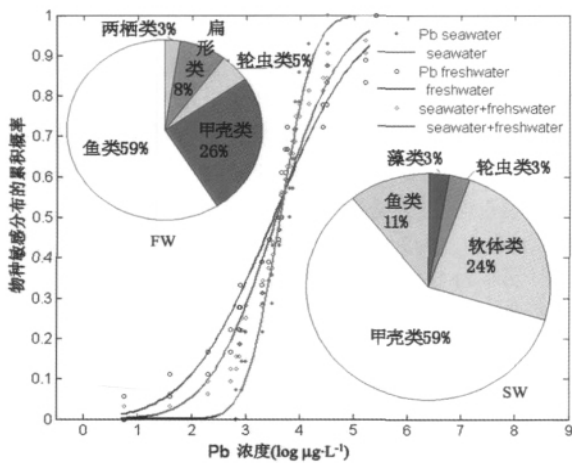


图1 Pb的物种敏感分布曲线(SSDs)及不同生物种类的组成比例

Fig.1 Freshwater and saltwater species sensitivity distributions (SSDs) and the taxonomic compositions of the distributions for lead

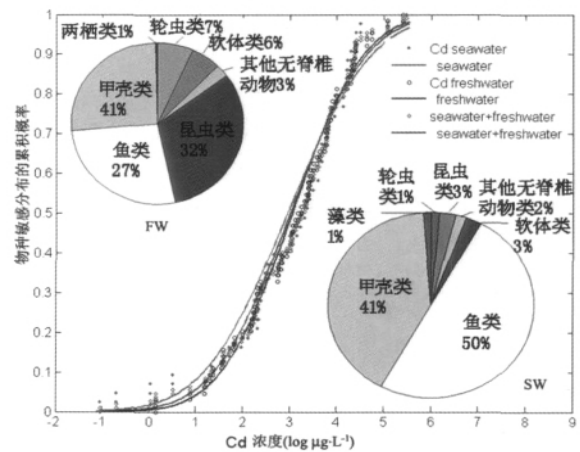


图2 Cd的物种敏感分布曲线(SSDs)及不同生物种类的组成比例

Fig.2 Freshwater and saltwater species sensitivity distributions (SSDs) and the taxonomic compositions of the distributions for cadmium

3 讨论

SSD理论认为不同门类的生物,由于生活史、生理构造、行为特征和地理分布等的不同而产生了差异,这些差异体现在毒理学上则反映为不同物种对同一剂量的同一污染物具有不同的剂量-效应/响应关系,即不同生物对同一污染物的敏感性具有差异性,而这些差异遵循一定的概率分布模型^[6]。SSD方法首先将不同物种的急、慢性毒性数据进行对数转换,将满足一定概率分布函数的数据做累积概率分布曲线,再根据得到的物种敏感性分布

曲线,选择*p*百分位对应的危害浓度(hazard concentration HC_p)作为PNEC。到目前为止,*p*最常见的取值为 HC_5 ,即:95%的生物物种受到保护的浓度,或5%的物种会受到特定的化合物的危害的浓度^[7]。RIVM和EU TGD都选择 HC_5 作为生态安全的临界值^[8-9]。在应用SSD模型分布曲线的选择上,目前根据毒性数据量的多少常应用以下3种分布模型来进行SSD曲线的分析:log-normal分布、log-triangular分布和log-logistic分布。从PNEC计算结果的准确度而言:log-triangular分布只有累积概率接近0.05四个毒性值可影响到最后PNEC的定值,即USEPA

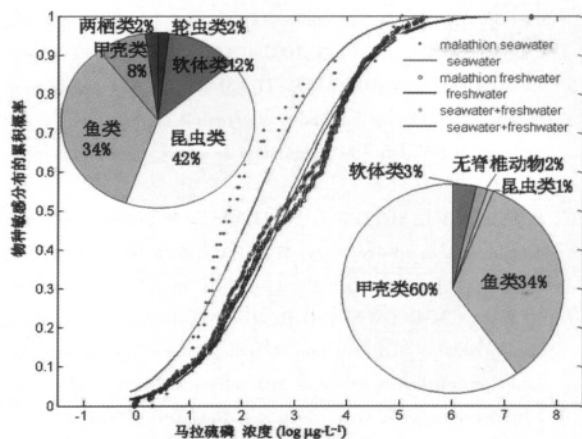


图 3 马拉硫磷的物种敏感分布曲线(SSDs)及不同生物种类的组成比例

Fig. 3 Freshwater and saltwater species sensitivity distributions (SSDs) and the taxonomic compositions of the distributions for malathion

认为毒性值累积概率接近 0.05 的毒性值较之其他的毒性值能为 HC_5 提供更多的信息,因而这些毒性值在 HC_5 的定值上占据了很大的权重,这在数理统计上并不能保证 HC_5 可确保生境中 95% 的生物安全;与此相反,在 log-normal 和 log-logistic 分布,每一组毒性数据都参与了 PNEC 的推导,这在某种程度上减轻了个别异常低值可能对最后结果的影响^[3]。从总体上讲,log-logistic 分布模型方法为最佳,log-normal 次之,但二者计算结果的不确定性依赖于毒性数据的数量和质量。此外,通过将野外调查数据与实验室毒性实验结果相结合的方法推导 PNEC 时发现:污染物环境效应与受试生物的地域特征具有显著相关性,不同国家和地区采用类似方法得到的 PNEC 值往往具有明显差异^[10]。本研究采用 log-normal 和 log-logistic 两种分布对各化合物 HC_5 进行了推导,结果发现:两种方法所推导的 HC_5 具有可比性;但总体上,在重金属(铅和镉)的同一数据集基础上,log-normal 方法获得的 HC_5 要严格于 log-logistic,而对于有机磷(马拉硫磷)和有机氯农药(狄氏剂)等,则 log-logistic 严格于 log-normal,上述方法之间的差异可能与各类化合物的毒性作用机制有关。近期研究也表明化学物质对生物的毒性作用机制可影响 SSD 的分布范围和分布复杂程度,并提出在构建 SSD 模型时化合物毒性作用方式需要优先考虑^[4, 11-12]。

淡水生物与海水生物对环境胁迫响应的敏感程度受多种因素影响,其中主要因素分别为淡水与海水生物物种间的差异、淡水与海水介质化学组分间的差异及淡水与海水不同生物毒性测试方法而估算毒性值间的差异^[13]。充分了解和掌握上述各因素的影响水平和程度对于应用淡水数据替代海水数据推导海水 PNEC 及相关风险评估工作具有非常重要的意义。本研究通过应用 SSD 模型推导了四种代表性化合物的淡水 PNEC 和海水 PNEC,结果发现淡水生物与海水生物对污染物响应的敏

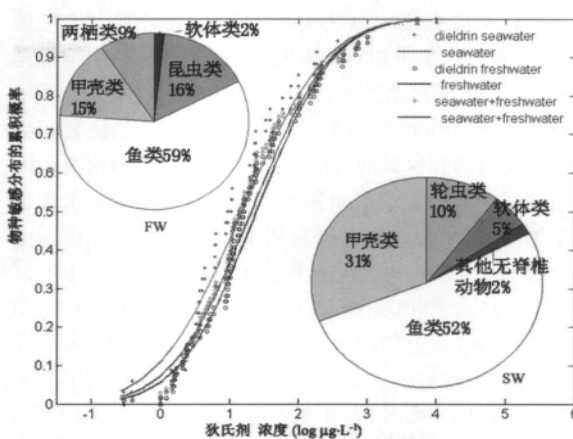


图 4 狄氏剂的物种敏感分布曲线(SSDs)及不同生物种类的组成比例

Fig. 4 Freshwater and saltwater species sensitivity distributions (SSDs) and the taxonomic compositions of the distributions for dieldrin

感性具有一定的差异。对于重金属而言,淡水物种可能对其胁迫更具敏感性,将淡水数据与海水数据一并使用所获得 PNEC 可有效的保护海洋生物;对于有机磷和有机氯农药,海水生物通常更具敏感性,淡水数据的介入和应用可能会对部分海洋生物造成“欠保护”现象,但总体上,淡水 HC_5 与海水 HC_5 二者相差不大,可通过适当的安全因子加以校正。

根据 HC_5 结果, Pb 的淡水 PNEC 高于海水 20 倍之多,其原因一方面可能与淡、海水生物对铅胁迫的敏感性不同有关;另一方面可能于淡、海水不同介质中金属离子的生物有效性有关。重金属对生物毒性效应取决于金属的化学本质和存在形态,在存在形态中以游离态存在的金属离子毒性最强,而在淡水条件下游离态金属离子的含量要高于海水体系,其生物有效性程度也高于海水^[12, 14];另一原因可能与 Pb 离子与海水离子(氯离子)形成的化合物溶解度较低有关,从而降低其对海水生物的毒性,此外,海水生物对 Pb 可能具有相对较强的吸收和代谢调节能力,导致对 Pb 可能具有相对较高的耐受性。对于重金属 Cd 的研究发现,淡、海水生物对 Cd 的敏感性基本相似,应用二者毒性数据所获得的 HC_5 结果相当。因此,我们认为在进行重金属的风险评价及环境基准或标准研究时,应用淡水数据替代或与海水数据一并使用时,可起到保护海水生物的目的,建议淡水数据可直接应用。

有机磷和有机氯等脂溶性化合物在海水和淡水介质中由于盐析作用而导致溶解度有所差异,在海水环境下,有机分子可与水分子和海水离子相互结合,而降低其在海水中的溶解度。因此,在海水环境中脂溶性化合物多以低于饱和态水平存在,这意味着该类化合物的有效浓度相对较高,并提升其生物活性和生物可利用性,从而导致其对海洋生物的毒性强于淡水生物^[12, 15]。此外,甲壳类动物被认为对杀虫剂等有机化合物的暴露较为敏感,

如果在海水数据集中该类动物的毒性数据所占比例较大,而淡水数据集中相对较少时,可能由海水数据所推导的PNEC要低于淡水数据,并表征为海水生物敏感于淡水生物^[12]。本研究结果似乎证明了上述假设,本研究我们发现马拉硫磷和狄氏剂海水数据集中甲壳类动物所占的比重均高于其相应的淡水数据,其中马拉硫磷海水数据集中甲壳类生物占60%,而在淡水中仅为9%,狄氏剂中则分别占31%和15%,由此所推导的海水PNEC也均低于相应的淡水PNEC。因此,在应用淡水生物数据推导杀虫剂等脂溶性化合物的海水PNEC和相应的海洋风险评价时,淡水数据集中物种组成需全面评价,仅有当甲壳类动物所占比例较高时,方可考虑将淡水数据引入海水中。从本研究结果看,根据当前淡水生物毒性数据的可用情况,如应用淡水数据或将其与海水一并使用时,应适当对其进行安全因子校正,从而达到全面保护海洋生物及生态系统的作用。

从本研究结果我们不难看出:引入淡水生物的毒性数据用于补充海水生物毒性数据,由此推导的PNEC均对海洋生物存在部分“过保护”或“欠保护”现象:如需应用淡水数据或将其与海水数据一并使用时,在注重数据集中物种组成及敏感物种所占比例外,还应通过安全因子对其加以校正,而安全因子的取值范围也应根据不同类型化合物的毒性作用方法而定,不能以某一确定值一概而论。

4 结 论

应用同一数据组log-logistic和log-normal两种分布方法所推导的 HC_5 值具有可比性;

淡水生物对重金属的胁迫响应要敏感于海水生物,而对有机磷和有机氯农药的敏感程度要略低于海水生物;

引入淡水生物的毒性数据用于补充海水生物毒性数据,由此推导的PNEC均对海洋生物存在部分“过保护”或“欠保护”现象。

参考文献:

- [1] CALDWELL D J, MASTROCCO F, HUTCHINSON T H, et al. Derivation of an aquatic predicted no-effect concentration for the synthetic hormone 17 β -ethinyl estradiol [J]. *Environmental Science & Technology* 2008 42(19): 7046-7054.
- [2] 雷炳莉, 黄圣彪, 王子健. 生态风险评估理论和方法 [J]. *化学进展* 2009 21(2/3): 350-358.
- [3] ROMAN G, ISNARD P, JOUANY J M. Critical analysis of methods for assessment of predicted no-effect concentration [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 1999 43: 117-125.
- [4] LEUNG K M Y, MORRITT D, WHEELER J R, et al. Can saltwater toxicity be predicted from freshwater data? [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2001 42(11): 1007-1013.
- [5] KLIMISCH H J, ANDREAE M, TILLMANN U. A systematic approach for evaluating the quality of experimental toxicological and ecotoxicological data [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 1997 25(1): 1-5.
- [6] POSTHUMA L, SUTTER G W, TRAAS T P. Species sensitivity distributions in ecotoxicology [M]. Lewis: Boca Raton, FL, USA, 2002.
- [7] NEWMAN M C, OWNBY D R, MEZIN L C A, et al. Applying species sensitivity distribution in ecological risk assessment: Assumptions of distribution type and sufficient numbers of species [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2000, 19(2): 508-515.
- [8] ECB. Technical Guidance Document on risk assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on risk assessment for existing substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Part II. EUR 20418 EN/2 [R]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities 2003.
- [9] RIVM. Guidance document on deriving environmental risk limits in the Netherlands. Report no. 601501 012. Trass TP, ed. [R]. Bilthoven, the Netherlands: National Institute of Public Health and the Environment 2001.
- [10] GIRLING A E, TATTERSFIELD L, MITCHELL G C, et al. Derivation of predicted no-effect concentrations for lindane β -dichloroaniline, atrazine, and copper [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2000 46(2): 148-162.
- [11] WHEELER J R, CRISTA E P M, LEUNG K M Y, et al. Species sensitivity distributions: Data and model choice [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2002 45(1-12): 192-202.
- [12] WHEELER J R, LEUNG K M Y, MORRITT D, et al. Freshwater to saltwater toxicity extrapolation using species sensitivity distributions [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002 21(11): 2459-2467.
- [13] CALOW P. Ecological risk assessment: Risk for what? How do we Decide? [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1998 40(1/2): 15-18.
- [14] VAN STRAALLEN N M. Threshold models for species sensitivity distributions applied to aquatic risk assessment for zinc [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 2002, 11(3/4): 167-172.
- [15] ALDENBERG T, JAWORSKA J S. Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected for normal species sensitivity distributions [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000 46(1): 1-18.