

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20140515014

李晓阳, 孙 傅, 曾思育, 等. 某湿地生态保护区水体中铜的生态风险评价及管理限值研究[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(4): 647-656

Li X Y, Sun F, Zeng S Y, et al. Ecological risk assessment and derivation of a guideline value for copper in the water of a wetland reserve [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(4): 647-656 (in Chinese)

某湿地生态保护区水体中铜的生态风险评价及管理限值研究

李晓阳¹, 孙傅^{2,*}, 曾思育^{2,#}, 孙军¹, 杜鹏飞²

1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457

2. 清华大学环境学院, 北京 100084

收稿日期: 2014-05-15 录用日期: 2014-06-19

摘要: 铜是生物必需的微量元素, 但过量暴露会对生物产生毒害效应。针对我国南方城市某湿地生态保护区水体重金属污染问题, 参照《澳大利亚和新西兰淡水与海水水质指南》, 应用物种敏感度分布(species sensitivity distribution, SSD)方法和联合概率曲线(joint probability curve, JPC)方法评价水体中铜的生态风险评价, 在此基础上提出水体中铜浓度的管理限值。根据该湿地生态保护区生物调查历史数据以及其他文献数据, 整理了 415 个本地物种的清单, 通过美国环境保护署 ECOTOX 数据库以及其他文献共获取了 13 个物种的毒性数据, 构建了 Weibull 分布、对数正态分布、正态分布、对数 Logistic 分布、Logistic 分布、Burr III 型分布和 Gumbel 分布等 7 个 SSD 模型。结果表明, 利用 13 个本地物种铜毒性数据构建的 SSD 模型具有合理性, 不同模型计算得到的湿地生态保护区水体中铜的总体风险期望值为 0.054 ~ 0.121。其中, Burr III 型分布模型的拟合效果最好, 据此推导得到以保护水生生态系统为目标的铜的高可靠性与中等可靠性触发值分别为 $2.55 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.41 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。考虑到管理目标的可达性和现状的生态风险水平, 提出该湿地生态保护区水体中铜浓度的管理限值为 $3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词: 铜; 生态风险; 物种敏感度分布; 联合概率曲线; 管理限值

文章编号: 1673-5897(2014)4-647-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Ecological Risk Assessment and Derivation of a Guideline Value for Copper in the Water of a Wetland Reserve

Li Xiaoyang¹, Sun Fu^{2,*}, Zeng Siyu^{2,#}, Sun Jun², Du Pengfei¹

1. College of Marine Science & Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China

2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Received 15 May 2014 accepted 19 June 2014

Abstract: Copper is one of the essential micronutrients for all living organisms, whereas abnormal levels of exposure to copper could be toxic. A case study was conducted on a wetland reserve in Southern China which was subjected to heavy metals pollution. Following the Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality, species sensitivity distribution (SSD) models and joint probability curves (JPCs) were constructed to assess the ecological risk associated with copper in the wetland reserve, and a guideline value of copper in water was proposed. An inventory of 415 native species was created on the basis of the historical bi-

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07318-001-02)

作者简介: 李晓阳(1990-), 男, 学士, 研究方向为生态风险评价, E-mail: byby2010@sina.com;

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: sunfu@mail.tsinghua.edu.cn

#共同通讯作者(Co-Corresponding author), E-mail: szeng@tsinghua.edu.cn

ological surveys in the wetland reserve and other literature. Copper toxicity data were collected for 13 native species from the ECOTOX database developed by US EPA, as well as peer-reviewed literature. Seven SSD models were then used to fit the toxicity data including Weibull distribution, Log-normal distribution, Normal distribution, Log-logistic distribution, Logistic distribution, Burr Type III distribution and Gumbel distribution. The SSD models based on the copper toxicity data of the 13 native species could be reasonably interpreted, and the expected total risk given by these models ranged from 0.054 to 0.121. Based on the best fitted SSD model, i.e. Burr type III distribution, a high reliability trigger value and a moderate one for copper were derived respectively as $2.55 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $1.41 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for aquatic life protection. Considering the attainability of the management goal and the current level of ecological risk, a guideline value of $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ was proposed for the water bodies in the wetland reserve.

Keywords: copper; ecological risk; species sensitivity distribution; joint probability curve; guideline value

铜是生物必需的微量元素,但作为重金属污染的主要元素之一,过量暴露会对生物产生毒害效应^[1-4]。现有研究表明,铜可导致鱼类减少进食量,改变游动性能,产生行为回避反应,影响鱼类血液特性、胚胎发育时间、鳃呼吸运动等,并能很快被鱼类吸收,累积到肝脏和鳃中^[5-11];可改变无脊椎动物神经系统中神经递质和离子电流的效应,增加呼吸速率,影响渗透调节机能,降低软体动物活性,并易在肝胰腺和鳃中富集^[12-15];可导致两栖动物生物体失去平衡,改变心率,破坏神经肌肉的协调性^[16-17];可降低植物的光合作用、呼吸作用和固氮作用^[18]。

生态风险评价(ecological risk assessment, ERA)可用于评估有毒有害物质对物种、群落乃至生态系统的危害^[19],常用的定量 ERA 方法包括商值法和概率法^[20-24]。商值法通常比较危害物质的环境暴露浓度和预测无效应浓度(predicted no-effect concentration, PNEC),比值大于 1 表示存在生态风险,比值越大,风险越大^[25-27]。商值法方法简单,但它只能指示风险的有无和相对大小,不能反映生态系统受到危害的范围和程度,因而适用于生态风险的筛查或初步评价^[22,27]。概率法以统计模型为基础,将生态风险以概率的形式表现出来^[20],因而能够定量表征生态系统受影响的范围和程度,例如安全阈值(Margin of Safety)法和联合概率曲线法^[25-26]。但概率法通常需要建立物种敏感度分布(species sensitivity distribution, SSD)曲线和模型,因而需要大量物种的毒性数据,并且物种和模型选择不同会影响生态风险评价的结果^[28-31]。

世界各国通常以 ERA 为基础确定保护水生生态系统的水质基准,并据此制定水环境质量标准或设定水体的水质管理限值^[32]。美国、欧盟、加拿大、澳大利亚和新西兰、经济合作与发展组织(Organisa-

tion for Economic Co-operation and Development, OECD)等国家和组织均制定了严格的水生生物基准计算方法,主要包括评价因子(Assessment factor, AF)和 SSD 两类方法^[29-30,33-35]。前者通过某个物种的毒性数据除以相应 AF 后得到,后者则利用已知物种的毒性终点数据拟合 SSD 曲线,进而推导生物基准值^[3,29],各个国家对 SSD 方法应用的基础数据及其处理方法提出了不同的要求。此外,美国国家环境保护局(Environmental Protection Agency, EPA)使用毒性百分数排序法计算最终急性值(Final acute value, FAV)和最终慢性值(Final chronic value, FCV)^[21],其基本思想与 SSD 方法类似。

本文选取我国南方某滨海城市的亚热带海洋/海岸湿地生态保护区作为研究案例。该保护区面积 15 hm^2 ,与近岸海域以涵管相通并设有闸门,可以人工控制海水进出。由于湿地长期处于半封闭状态,水质淡化。该保护区是部分全球性濒危鸟类以及我国重点保护鸟类的重要越冬场所之一。由于沿海地区的社会经济发展和污染物排放,该保护区临近海域水质恶化。根据该城市 2011 年环境状况报告,该保护区附近海域的水质不能完全符合《海水水质标准》(GB3907-97)第三类标准的要求。其中,重金属是主要的一类超标指标,并且自 2008 年以来重金属污染有加剧的趋势,可能对湿地生态保护区的水生生态系统构成风险。由于该保护区内的水体兼有咸水和淡水特征,目前尚缺乏明确的水质标准。本文仅以铜为例开展研究,在现状水质分析和水生生物物种调研的基础上,构建基于本地物种的 SSD 模型,评价水体中铜的生态风险,并综合考虑物种保护水平的可接受性和水质目标的可达性,提出水体中铜浓度的管理限值。

1 方法(Methods)

1.1 研究案例和数据来源

根据湿地生态保护区主管部门提供的生物调查数据以及其他文献数据,本文获取了包含415个物种的清单,用于构建基于本地物种的SSD模型。铜对这些物种的毒性数据主要来自美国EPA的ECOTOX数据库(<http://www.epa.gov/ecotox/>)和国内外相关文献^[36-40]。同时,为了初步判断可获得毒性数据的本地物种的代表性,本文亦使用ECOTOX数据库中可获得的全体180个物种的铜观测无效应浓度(no-observed-effect concentration, NOEC)、最低可观测效应浓度(lowest-observed-effect concentration, LOEC)和最大可接受毒物浓度(maximum acceptable toxicant concentration, MATC)数据以及145个物种的铜半致死浓度(LC₅₀)或半数效应浓度(EC₅₀)数据构建SSD模型,并与基于本地物种构建的SSD模型相比较。

1.2 物种敏感度分布(SSD)方法

对比美国、欧盟、澳大利亚和新西兰、加拿大等国家和地区的指导文件,并考虑到本文研究案例的数据可获得性(见下文2.2节),这里参照《澳大利亚和新西兰淡水 and 海水水质指南》中的方法开展研究。该指南将水生生物物种划分为鱼类、蓝藻、绿藻、红藻、大型植物、环节动物、甲壳类等18类,建立SSD曲线至少需要其中4类的5个物种。根据该指南的要求,藻类、纤毛虫和细菌选择暴露时间在48 h及以上的毒性测试数据,而其他物种选择暴露时间在96 h及以上的毒性测试数据,毒性数据可选择NOEC、MATC、LOEC、LC₅₀和EC₅₀。同时,本文按照该指南中毒性数据质量评分的方法,对毒性试验中暴露持续时间、毒性终点、暴露类型、效应趋势、显著性水平等18项信息的完备程度进行评分,筛选得分在51以上数据用于后续分析。对于同一物种相同效应的多个数据,采用Grubbs检验剔除异常值,之后取其几何平均值;对于同一物种不同效应的多个数据,取其最小值。

1.3 物种敏感度分布(SSD)模型和触发值计算方法

《澳大利亚和新西兰淡水 and 海水水质指南》定义了不同可靠性等级的3类触发值,即高可靠性、中等可靠性和低可靠性触发值,并优先采用高可靠性触发值作为水质基准,而低可靠性触发值只做参考,不建议使用。该指南要求,计算高可靠性触发值时使用毒性效应终点的NOEC值。对于铜,其他毒性

数据可按照式(1)转化为NOEC值:

$$\text{NOEC} = \frac{\text{MATC}}{2} = \frac{\text{LOEC}}{2.5} = \frac{\text{LC}_{50}(\text{EC}_{50})}{5} \quad (1)$$

将所有(含转化后的)NOEC值按照由小到大顺序排列,按照Hazen公式^[26]计算每个数据点的累积概率,见式(2):

$$Y_i = \frac{i - 0.5}{n} \quad (2)$$

其中, i 为按NOEC值由小到大排列后每个物种的秩, n 为数据点总数, Y_i 为秩为 i 的NOEC值对应的累积概率。

在文献^[33-35]调研的基础上,本文选取国内外相关技术导则和现有研究推荐或常用7种SSD模型,即正态分布、对数正态分布、Logistic分布、对数Logistic分布、Weibull分布、Gumbel分布和Burr III型分布。本文对这7种SSD模型开展对比研究,一方面是为了获得与物种毒性效应数据吻合最好的模型,从而获得最佳的生态风险估计,另一方面是为了考察SSD模型选择对生态风险评价结果不确定性的影响。将上述NOEC值及其相应的 Y_i 代入7种SSD模型,分别进行拟合,获取参数值,并通过Kolmogorov-Smirnov(K-S)检验、Anderson-Darling(A-D)检验以及均方根误差(root mean square error, RMSE)来判断SSD模型与毒性数据的吻合程度。筛选得到适当的SSD模型之后,可以求得 Y_i 取0.05即保护95%物种时的暴露浓度(HC5),即为高可靠性触发值。中等可靠性触发值与高可靠性触发值的计算方法相同,不同的是其使用的毒性数据为LC₅₀或EC₅₀,并且根据SSD模型计算得到的HC5需要除以AF方可得到中等可靠性触发值,AF取为10。

1.4 联合概率曲线

当基于NOEC的SSD曲线和水体中铜的暴露浓度分布确定后,可以构造联合概率曲线(Joint Probability Curve, JPC),表征当前暴露浓度下受影响物种所占百分比。JPC的横坐标为不同暴露浓度时受影响物种的比例,纵坐标为水体中铜暴露浓度分布中超过相应浓度水平的概率^[26]。JPC与两侧坐标轴构成区域的面积可以表征总体风险的期望值(Expected total risk, ETR)^[41]。

1.5 数据处理

本文中SSD模型的拟合和验证、JPC的推导以及ETR的计算等均使用Matlab软件完成。

2 结果(Results)

2.1 湿地生态保护区水体中铜的暴露浓度

图1为湿地生态保护区中总铜暴露浓度检测值的累积概率分布,图中各竖线代表不同国家淡水和海水环境中铜的环境基准或标准。从图1可以看出,澳大利亚和新西兰对保护海水和淡水生物的要求最为严格,铜浓度限值分别为 $1.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,而我国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)和《海水水质标准》(GB3097-1997)对铜的要求比澳大利亚和新西兰等国家都较宽松。从图1可以看出,湿地生态保护区水体中铜的浓度可以完全满足我国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中 I 类水体的要求,约 95% 的监测数据可以满足《海水水质标准》(GB3097-1997)中第一类海域的要求,仅有约 15% 的监测数据可以满足澳大利亚和新西兰标准的要求。以年均值衡量,目前湿地生态保护区水体中铜的年均值约为 $2.0 \sim 3.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,可以达到美国海水水生生物基准的要求,但仍然无法达到澳大利亚和新西兰等国家更严格标准的要求。这一结果初步表明,湿地生态保护区水体中的铜可能会对湿地生态系统健康构成一定的风险,需要结合本地物种状况开展生态风险评价。

2.2 铜毒性数据筛选

根据 1.1 节中 SSD 方法对测试物种、毒性终点、暴露时间等要求,经过筛选,从美国 EPA 的 ECOTOX 数据库和文献中获取了本地 13 个物种的铜毒性数据,包括花身鲃(*Terapon jarbua*)、宽身大眼蟹(*Macrophthalmus erato*)、蓼花臂尾轮虫(*Brachionus calyciflorus*)、二形栅藻(*Scenedes musdimorphus*)、斑节对虾(*Penaeus monodon*)、中华哲水蚤(*Calanus sinicus*)、硬骨鱼类(*Osteichthyes*)、无齿相手蟹(*Sesarma madehaani*)、中肋骨条藻(*Skeletonema costatum*)、剑水蚤(*Cyclops sp.*)、新月菱形藻(*Nitzschia closterium*)、食蚊鱼(*Gambusia affinis*)和食蚊鱼变种(*Gambusia affinis ssp. Affinis*)。这 13 个物种涉及到《澳大利亚和新西兰淡水水质指南》规定的鱼类、甲壳类、轮虫类和绿藻类 4 类物种以及该指南未规定的其他物种,各类物种的比例分别为 30.8%、23.1%、7.7%、7.7% 和 30.8%。考察毒性数据质量发现,13 个本地物种的 104 条毒性数据记录得分均高于 51,数据质量较好。同时,对于同一物种相同效应的多个毒性数据的 Grubbs 检验结果表明,本文获得的铜毒性数据没有统计意义上显著的异常值,均可用于构建 SSD 模型。

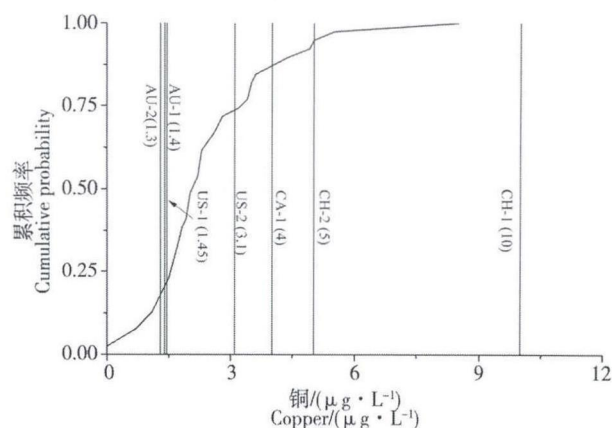


图1 湿地生态保护区水体中铜的暴露浓度

Fig. 1 Exposure concentration of copper in the water of the wetland reserve

注:AU-1 和 AU-2 分别表示《澳大利亚和新西兰淡水水质指南》中淡水和海水的浓度限值,US-1 和 US-2 分别表示美国 EPA 推荐的淡水和海水水生生物基准,CA-1 表示《加拿大环境质量指南》中保护淡水生物的标准,CH-1 和 CH-2 分别表示我国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中 I 类和《海水水质标准》(GB3097-1997)中第一类水质标准的浓度限值,括号内为铜浓度数值(单位 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

Note: AU-1 and AU-2 represent the trigger values for copper in freshwater and marine water respectively in the *Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality*. US-1 and US-2 show the aquatic life criteria for copper in freshwater and saltwater respectively recommended by US EPA. CA-1 gives the guideline value of copper for the protection of aquatic life in freshwater in the *Canadian Environmental Quality Guidelines*. CH-1 and CH-2 are, respectively, the guideline values for copper of Class I freshwater in the *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB3838-2002) and Class I marine water in the *Sea Water Quality Standard* (GB3097-1997). All these values are given in the parentheses in $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

在这 13 个本地物种中,花身鲃和新月菱形藻有铜的 LOEC 数据,宽身大眼蟹、花身鲃和新月菱形藻有 NOEC 数据。除新月菱形藻、中肋骨条藻、剑水蚤和宽身大眼蟹外,其他物种都有 LC_{50} 数据,但新月菱形藻、中肋骨条藻和剑水蚤可用 EC_{50} 数据代替 LC_{50} 。

2.3 物种敏感度分布(SSD)模型和触发值

2.3.1 高可靠性触发值

SSD 模型的拟合结果表明,7 种 SSD 模型的 K-S 检验 p 值均大于 0.05,因此在统计意义上,湿地生态保护区 4 类 13 个本地物种的毒性数据均服从这 7 种概率分布。但是,正态分布、Logistic 分布和 Gumbel 分布对 NOEC 高端值的拟合效果欠佳,A-D 检验的结果表明,这 3 个分布的 p 值均低于 0.01,不能

通过 A-D 检验。而 Weibull 分布、对数正态分布、Burr III 型分布和对数 Logistic 分布均通过 A-D 检验,其 p 值分别为 0.90、0.98、0.96 和 0.99,且 RMSE 小于其他 3 种 SSD 模型,因此这 4 种 SSD 模型总体上能够较好地模拟 13 个本地物种对铜毒性的响应关系,其中 RMSE 最小的为 Burr III 型分布。这 4 种 SSD 模型的拟合结果以及湿地生态保护区 4 类 13 个物种的铜 NOEC 值如图 2 所示,图中同时给出了 4 种 SSD 模型的 K-S 检验 p 值和 RMSE。根据图 2 可以推导保护 95% 物种时水体中铜浓度的 HC5 值即高可靠性触发值,Weibull 分布、对数正态分布、Burr III 型分布和对数 Logistic 分布 4 种 SSD 模型给出的结果为 $0.48 \sim 2.55 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,其中拟合效果最好的 Burr III 型分布给出的触发值为 $2.55 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,这与美国海水水生生物基准 $3.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 较为接近。

本文还利用 ECOTOX 数据库中可获得的全体 180 个物种的铜 NOEC 数据建立了 SSD 模型,对 7 种 SSD 模型的拟合结果比较后发现,Burr III 型分布的拟合效果最好,这一结果亦列于图 2 中。仍以保护 95% 物种为目标,根据全体物种 Burr III 型分布 SSD 模型可以计算得到水体中铜浓度的高可靠性触发值为 $2.78 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,这与根据湿地生态保护区本地物种得到的触发值基本一致。

2.3.2 中等可靠性触发值

与 NOEC 值的拟合结果类似,基于 LC_{50} 或 EC_{50} 构建的 7 种 SSD 模型的 K-S 检验 p 值均大于 0.05 但正态分布、Logistic 分布和 Gumbel 分布对高端值的拟合效果欠佳,不能通过 A-D 检验。而 Weibull 分布、对数正态分布、Burr III 型分布和对数 Logistic 分布均通过 A-D 检验,其 p 值分别为 0.77、0.92、0.97 和 0.91,且 RMSE 小于其他 3 种 SSD 模型,因此这 4 种 SSD 模型总体上能够较好地模拟 12 个本地物种对铜毒性的响应关系,其中 RMSE 最小的为 Burr III 型分布。这 4 种 SSD 模型的拟合结果以及湿地生态保护区 4 类 12 个物种的铜 LC_{50} 或 EC_{50} 值如图 3 所示,图中同时给出了 4 种 SSD 模型的 K-S 检验 p 值和 RMSE。根据图 3 可以推导保护 95% 物种时水体中铜浓度的 HC5 值,对数正态分布、Burr III 型分布和对数 Logistic 分布 3 种 SSD 模型给出的结果为 $5.30 \sim 14.07 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,其中拟合效果最好的 Burr III 型分布给出的 HC5 为 $14.07 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据《澳大利亚和新西兰淡水和海水水质指南》的要求,取 AF 为 10,则根据 LC_{50} 和 EC_{50} 得到中等可靠性触发值为 $1.41 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,这与美国淡水水生生物基准 $1.45 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以及澳大利亚和新西兰水生生物基准 $1.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (淡水)和 $1.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (海水)较为接近。

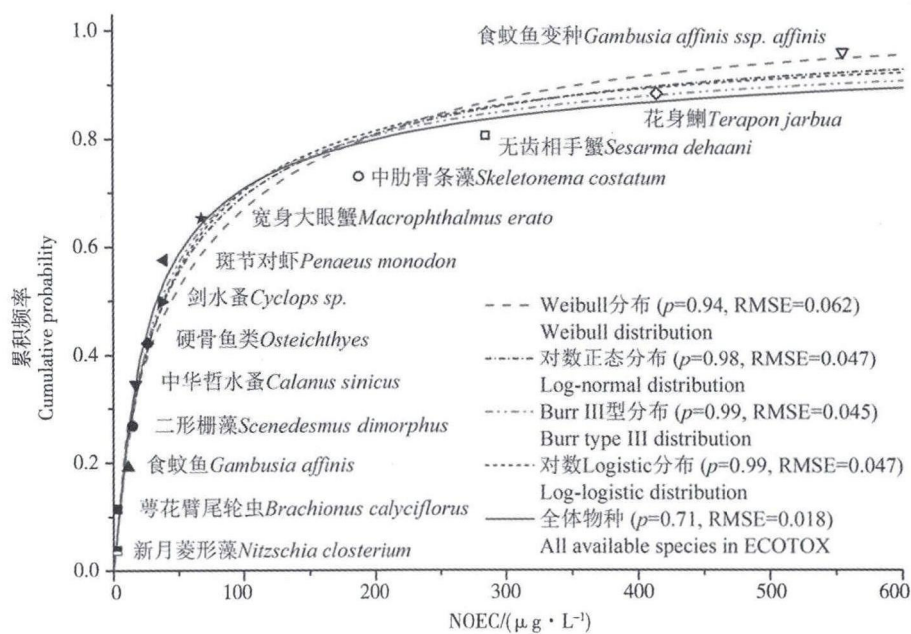


图 2 基于铜 NOEC 值的 SSD 模型

Fig. 2 SSD models of copper based on NOEC

注:图中各点所代表的物种名称见图中标注。

Note: The name of the species is labelled in the figure beside the point that represents the NOEC value of the species.

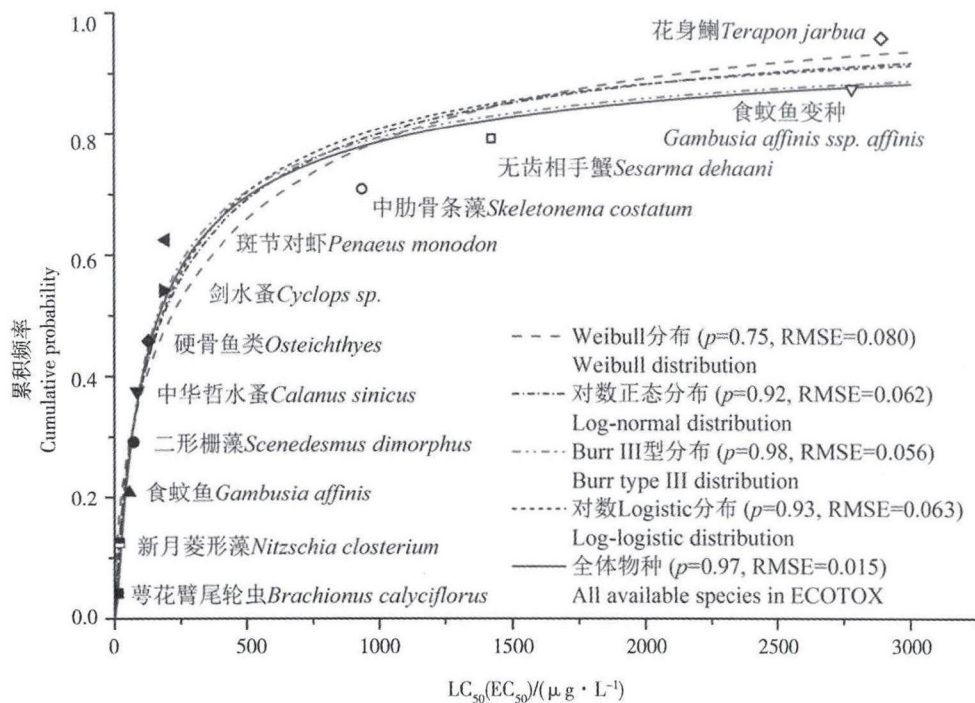


图3 基于铜 $LC_{50}(EC_{50})$ 值的 SSD 模型

Fig. 3 SSD models of copper based on $LC_{50}(EC_{50})$

注:图中各点所代表的物种名称见图中标注。

Note: The name of the species is labelled in the figure beside the point that represents the $LC_{50}(EC_{50})$ value of the specie

同样,本文还利用 ECOTOX 数据库中可获得的全体 145 个物种的铜 LC_{50} 和 EC_{50} 数据建立了 SSD 模型,对 7 种 SSD 模型的拟合结果比较后发现,Burr III 型分布的拟合效果最好,这一结果亦列于图 3 中。仍以保护 95% 物种为目标,根据全体物种 Burr III 型分布 SSD 模型可以计算得到水体中铜浓度的中等可靠性触发值为 $1.37 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,这与根据湿地生态保护区本地物种得到的触发值基本一致。

2.4 湿地生态保护区铜的生态风险

利用图 1 中湿地生态保护区水体现状铜浓度的累积概率分布和图 2 中 4 种拟合效果较好的 SSD 模型,可以推导得到图 4 所示的 JPC。以图 4 中横坐标取值 0.05 为例,从图中可以看出 Burr III 型分布对应的纵坐标取值约为 0.09,这表明铜造成湿地生态保护区中 5% 的物种受到不利影响的概率为 9%。相应地,根据 Weibull 分布模型得到的概率为 17%,根据对数正态分布和对数 Logistic 分布模型得到的概率约为 13%。如前所述,JPC 越接近两侧坐标值,其生态风险越低,因此 4 种 SSD 模型计算得到的铜生态风险由高到低依次是:Weibull 分布 > 对数 Logistic 分布 > 对数正态分布 > Burr III 型分布,其相

应的 ETR 分别为 0.121、0.081、0.074 和 0.054,即在现状水质条件下,湿地生态保护区内约 5.4% ~ 12.1% 的物种可能受到铜的不利影响。目前国内外生态保护水质标准研究中设定的物种保护水平通常在 90% ~ 99% 之间,以 95% 居多,这里采用 4 种不同 SSD 模型计算得到的 ETR 基本上能满足 90% ~

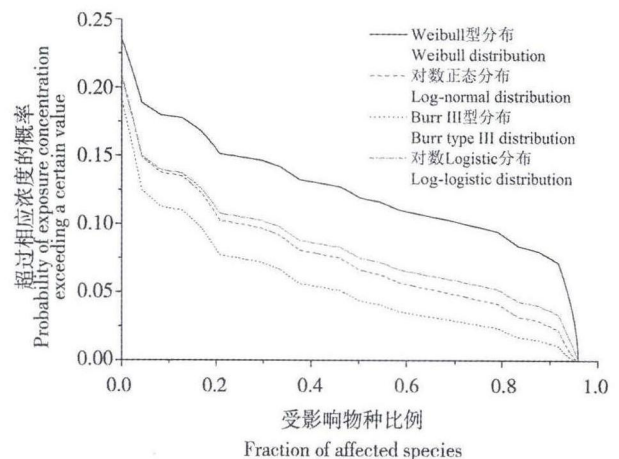


图4 基于不同 SSD 模型的铜生态风险

Fig. 4 Ecological risk of copper based on different SSD models

95%保护水平的要求。拟合效果最好的 Burr III 型分布给出的 ETR 最佳估计值最乐观,为 5.4%,即 94.6%的物种可以得到有效的保护。考虑 SSD 模型中受影响物种比例的 95%置信区间,可以推导 Burr III 型分布 ETR 估计值的 95%置信区间为 1.2% ~ 10.8%。因此,本文研究的湿地生态保护区水体中铜导致的生态风险水平接近国际上常用的可接受水平。

3 讨论 (Discussion)

3.1 物种选择对 SSD 模型的影响

对比图 2 中基于湿地生态保护区本地物种和 ECOTOX 数据库中全体物种构建的铜 SSD 模型可以看出,在低浓度段时后者的累积概率高于前者,在高浓度段时则相反。这是因为 ECOTOX 数据库涵盖的物种丰富,NOEC 的跨度较大(0.03 ~ 12 680 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),故在低浓度段和高浓度段均有充足的数据点,而湿地生态保护区本地 13 个物种的 NOEC 则相对集中(2.79 ~ 553.94 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。本地 13 个物种 NOEC 的最小值 2.79 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($y_7 = 0.038$)、中位数 37.14 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($y_7 = 0.5$)和最大值 553.94 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($y_{13} = 0.961$)在全体 180 个物种 NOEC 值中对应的累积概率分别为 0.058、0.525 和 0.864,由此可见二者的概率分布具有较好的相似性。类似的,湿地生态保护区本地 12 个物种 LC_{50} 和 EC_{50} 的最小值 14.87 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($y_1 = 0.042$)、中位数 157.79 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($y_{6.7} = 0.5$)和最大值 2878.72 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($y_{12} = 0.958$)在全体 145 个物种 LC_{50} 和 EC_{50} 值中对应的累积概率分别为 0.059、0.485 和 0.859。因此,虽然本文从 ECOTOX 数据库中获取的湿地生态保护区本地物种只有 10 多种,但它们对铜的敏感度与 ECOTOX 数据库中全体物种的敏感度相似,具有较好的代表性,由此建立 SSD 模型开展生态风险评价具有合理性。

同时,从 2.3 节的结果可以看出,无论是高可靠性触发值还是中等可靠性触发值,基于湿地生态保护区本地物种得到的结果与基于 ECOTOX 数据库中可获得的全体物种得到的结果具有较好的一致性。这一方面再次证明了本文筛选得到的 10 余种本地物种具有较好的代表性,另一方面也表明本文依据本地物种推导得到的触发值具有较高的可靠性。

3.2 SSD 模型选择对生态风险的影响

从图 4 中可以看出,SSD 模型选择对铜生态风险评价结果即 JPC 具有一定的影响。对于相同的受

影响物种比例即图 4 中横坐标取值相同,在湿地生态保护区现状水质条件下,根据 Weibull 分布模型和 Burr III 型分布模型计算得到的出现概率最大相差约 8%,而二者计算得到 ETR 相差 2 倍以上。因此,在开展生态风险评价时,应充分考虑 SSD 模型选择带来的不确定性,仅仅依靠经验或参照其他研究直接选择一种 SSD 模型,可能会导致生态风险评价结果出现系统偏差。需要指出的是,本文中拟合效果最佳的 Burr III 型分布模型恰好给出最乐观的风险估计,如果以此作为唯一依据制定风险管理决策可能会低估实际风险。因此,可以同时参考其 95%置信区间或者其他 SSD 模型(如 Weibull 分布)给出的最保守的风险估计,以应对最不利情形下的风险。

3.3 湿地生态保护区水体中铜浓度的管理限值

考虑到本文研究的湿地生态保护区兼有咸水和淡水特征,并且从 ECOTOX 数据库中筛选得到的、满足 SSD 模型数据要求的本地物种只有 10 余种,所以本文没有区分海水和淡水物种,只给出一个触发值。根据 2.3 节的结果,基于 NOEC 值得到的高可靠性触发值为 2.55 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而基于 LC_{50} 和 EC_{50} 值得到的中等可靠性触发值为 1.41 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,二者略有差异,但与文献中基于不同方法推导得到的我国铜的淡水生物水质基准范围(2.00 ~ 9.44 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[2]的低端值较为接近。根据《澳大利亚和新西兰淡水和海水水质指南》的要求,优先采用高可靠性触发值即 2.55 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

从图 1 所示的湿地生态保护区水体中铜的浓度分布可以看出,如果设定其管理限值 2.55 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,则 65%的监测数据可以达到这一限值要求。水质标准达标评价通常是以年均值作为依据,即使以此衡量,该湿地生态保护区水体也不能完全满足这一要求,部分年份年均值可达 3.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。考虑到管理目标的可达性以及目前铜的生态风险接近国际常用的可接受水平,本文建议该湿地生态保护区水体中铜浓度的管理限值为 3.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,这与美国海水水生生物基准 3.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 基本一致,但严于我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)和《海水水质标准》(GB 3097-1997)中最严格的要求。在该湿地生态保护区当前水质水平下,执行铜 3.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的管理限值,既可以达到保护约 95%物种的目标,也可以实现较好的水质达标率,因而是合理、可行的管理限值。

综上所述,本文利用湿地生态保护区内物种构

建的符合 Burr III 型分布的 SSD 模型能够较好地模拟本地物种对铜毒性的响应关系,由此计算得到的高可靠性和中等可靠性触发值分别为 $2.55 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.45 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在现状水质条件下,铜生态风险的 ETR 为 0.054,基本可以满足保护 95% 物种的要求。考虑到管理目标的可达性和现状的生态风险水平,本文建议该湿地生态保护区水体中铜浓度的管理限值为 $3.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。需要指出的是,现有研究表明水体中铜毒性受到硬度、pH、盐度、温度、有机物和悬浮颗粒物等影响^[42-44],但限于数据可获得性,本研究尚未考虑这些因素的影响,后续可以针对该湿地生态保护区水体开展系统、深入的研究,考察这些因素对铜生态风险的影响。

通讯作者简介:孙傅(1981—),男,环境科学与工程博士,助理研究员,主要研究方向为环境系统分析和环境风险评估,发表学术论文近 30 篇。

曾思育(1973—),女,环境工程博士,副教授,主要研究方向为水系统规划管理,发表学术论文 80 余篇。

参考文献:

- [1] Linder M C, Hazegh-Azam M. Copper biochemistry and molecular biology [J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 1993, 63(5): 797 - 811
- [2] 吴丰昌,冯承莲,曹宇静,等.我国铜的淡水生物水质基准研究[J].生态毒理学报,2011,6(6): 617 - 628
Wu F C, Feng C L, Cao Y J, et al. Aquatic life ambient freshwater quality criteria for copper in China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2011, 6(6): 617 - 628 (in Chinese)
- [3] 吴丰昌,冯承莲,张瑞卿,等.我国典型污染物水质基准研究[J].中国科学:地球科学,2012,42(5): 665 - 672
Wu F C, Feng C L, Zhang R Q, et al. Derivation of water quality criteria for representative water-body pollutants in China [J]. Science China: Earth Sciences, 2012, 42(5): 665 - 672 (in Chinese)
- [4] Grosell M, Brauner C, Kelly S P, et al. Physiological responses to acute silver exposure in the freshwater crayfish (*Cambarus diogenes*)-a model invertebrate? [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002, 21(2): 369 - 374
- [5] Zia S, McDonald D G. Role of the gills and gill chloride cells in metal uptake in the freshwater-adapted rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1994, 51(11): 2482 - 2492
- [6] McKim J M, Christensen G M, Hunt E P. Changes in the blood of brook trout (*Salvelinus fontinalis*) after short-term and long-term exposure to copper [J]. Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 1970, 27(10): 1883 - 1889
- [7] Dick P T, Dixon D G. Changes in circulating blood cell levels of rainbow trout, *Salmo gairdneri* Richardson, following acute and chronic exposure to copper [J]. Journal of Fish Biology, 1985, 26(4): 475 - 481
- [8] Waiwood K G, Beamish F W H. The effect of copper, hardness and pH on the growth of rainbow trout, *Salmo gairdneri* [J]. Journal of Fish Biology, 1978, 13(5): 591 - 598
- [9] Anderson P D, Weber L J. Toxic response as a quantitative function of body size [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1975, 33(3): 471 - 483
- [10] 姚纪花,周平凡.铜、锌和甲胺磷对大鳞副泥鳅胚胎发育和仔鱼成活的影响[J].上海水产大学学报,1997,6(1): 11 - 16
Yao J H, Zhou P F. Effects of copper, zinc and methamidophos on the embryo development and larva survival of loach *Paramisgurnus dabryanus* sauvage [J]. Journal of Shanghai Fisheries University, 1997, 6(1): 11 - 16 (in Chinese)
- [11] Cyriac P J, Anthony A, Nambisan P N K. Hemoglobin and hemocrit values in the fish *Oreochromis mossambicus* (Peters) after short-term exposure to copper and mercury [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1989, 43(2): 315 - 320
- [12] Zia S, Alikhan M A. Copper uptake and regulation in a copper-tolerant decapod *Cambarus bartoni* (Fabricius) (Decapoda, Crustacea) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1989, 42(1): 103 - 110
- [13] S.-Rózsa K, Salónki J. Heavy metal regulate physiological and behavioral events by modulating ion channels in neuronal membranes of molluscs [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1990, 14(2-3): 363 - 375
- [14] Sullivan J T, Cheng T C. Heavy metal toxicity to *Biomphalaria glabrata* (Mollusca: Pulmonata) [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1975, 266: 437 - 444
- [15] Arthur J W, Leonard E N. Effects of copper on *Gammarus pseudolimnaeus*, *Physa integra* and *Campelomacedisum* in soft water [J]. Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 1970, 27(7): 1277 - 1283
- [16] Khangarot B S, Ray P K. Sensitivity of toad tadpoles, *Bufo melanostictus* (Schneider), to heavy metals [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology

- Bull, 1987, 38(3): 523 – 527
- [17] Kaplan H M, Yoh L. Toxicity of copper for frogs [J]. *Herpetologica*, 1961, 17(2): 131 – 135
- [18] Laube V M, McKenzie C N, Kushner D J. Strategies of responses to copper, cadmium, and lead by a blue-green and a green alga [J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 1980, 26(11): 1300 – 1311.
- [19] 程燕, 周军英, 单正军. 美国农药水生生态风险评价研究进展[J]. *农药学报*, 2005, 7(4): 293 – 298
- Cheng Y, Zhou J Y, Shan Z J. Progress of study on aquatic ecological risk assessment of pesticides in USA [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2005, 7(4): 293 – 298 (in Chinese)
- [20] 雷炳莉, 黄圣彪, 王子健. 生态风险评价理论和方法[J]. *化学进展*, 2009, 21(2/3): 350 – 358
- Lei B L, Huang S B, Wang Z J. Theories and methods of ecological risk assessment [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2/3): 350 – 358 (in Chinese)
- [21] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses [R]. Washington DC: Office of Research and Development, 1985
- [22] Wei D, Kisuno A, Kameya T, et al. A new method for evaluating biological safety of environment water with algae, daphnia and fish toxicity ranks [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 371(123): 383 – 390
- [23] Solomon K, Giesy J, Jones P. Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment [J]. *Crop Protection*, 2000, 19(8-10): 649 – 655
- [24] Chen C S. Ecological risk assessment for aquatic species exposed to contaminants in Keelung River, Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(8): 1142 – 1158
- [25] 郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 等. 太湖梅梁湾、贡湖湾和胥口湾水体 PAHs 的生态风险评价[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(12): 2804 – 2813
- Guo G H, Wu F C, He H P, et al. Ecological risk assessment of PAHs in the Meiliang Bay, Gonghu Bay, and Xukou Bay of Taihu Lake [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(12): 2804 – 2813 (in Chinese)
- [26] Aldenberg T, Jaworska J S, Traas T P. Normal species sensitivity distributions and probabilistic ecological risk assessment. In: Posthumal, Suter II G W, Traas T P, eds. *Species sensitivity distributions in ecotoxicology* [M]. Boca Raton, USA: Lewis Publishers, 2002: 49 – 102
- [27] 智昕, 牛军峰, 唐阵武, 等. 长江水系武汉段典型有机氯农药的生态风险评价[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(1): 168 – 173
- Zhi X, Niu J F, Tang Z W, et al. Ecological risk assessment of typical organochlorine pesticides in water from the Wuhan reaches of the Yangtze River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(1): 168 – 173 (in Chinese)
- [28] 金小伟, 王业耀, 王子健. 淡水水生态基准方法学研究: 数据筛选与模型计算[J]. *生态毒理学报*, 2014, 9(1): 1 – 13
- Jin X W, Wang Y Y, Wang Z J. Methodologies for deriving aquatic life criteria (ALC): Data screening and model calculation [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(1): 1 – 13 (in Chinese)
- [29] ANZECC (Australian and New Zealand Environment and Conservation Council), ARMCANZ (Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand). Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. Volume 2 [R]. Canberra: ANZECC and ARMCANZ, 2000
- [30] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). A Protocol for the derivation of water quality guidelines for the protection of aquatic life 2007 [R]. Winnipeg: CCME, 2007
- [31] Wheeler J R, Grist E P M, Leung K M Y, et al. Species sensitivity distributions: Data and model choice [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45(1): 192 – 202
- [32] 周玳, 张文华, 王连生. 毒物风险评价外推方法[J]. *环境科学进展*, 1995, 3(2): 42 – 48
- Zhou D, Zhang W H, Wang L S. Extrapolation in risk assessment of toxicant [J]. *Advances in Environmental Science*, 1995, 3(2): 42 – 48 (in Chinese)
- [33] European Chemicals Bureau. Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part II: Environmental Risk Assessment [R]. Italy: European Chemicals Bureau, European Commission Joint Research Center, 2003
- [34] OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) Guidance Document for Aquatic Effects Assessment [R]. Paris: OECD, 1995
- [35] Kooijman S A L M. A safety factor for LC_{50} values allowing for differences in sensitivity among species [J]. *Water Research*, 1987, 21(3): 269 – 276
- [36] 周浩. 环境因子影响下铜和三丁基锡对3种浮游动物的致毒效应[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010
- [37] 周浩, 朱丽岩, 陈志鑫, 等. 几种环境因子影响下铜和TBT对中华哲水蚤的毒性效应[J]. *中国海洋大学学报*, 2010, 40(增刊): 131 – 136
- Zhou H, Zhu L Y, Chen Z X, et al. Toxicity of Copper and TBT to the copepod *Calanussinicus* (Crustacea, Copepoda): Effects of acidity, temperature and salinity [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2010, 40

- (Sup.): 131 – 136 (in Chinese)
- [38] 赵小丽. 流速铜和金藻 *Poteroochromonas* sp. 控制蓝藻水华的研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2007
- [39] 孙显. 铜、镉离子对萼花臂尾轮虫 (*B. calyciflorus*) 毒性及 SOD、CAT 酶活的影响[D]. 南京: 南京师范大学, 2012
- [40] 崔丽丽, 赵云龙. 铜对无齿相手蟹的急性毒性试验及对鳃结构、金属硫蛋白合成量影响的研究[C]. 中国海洋湖沼学会第九次全国会员代表大会暨学术研讨会, 2007
- [41] Jin X W, Wang Y Y, Jin W, et al. Ecological risk of nonylphenol in China surface waters based on reproductive fitness [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(2): 1256 – 1262
- [42] United States Environment Protection Agency (USEPA). Technical Progress Report of the Implementation Plan for Probabilistic Ecological Assessments: Aquatic Systems [R]. Washington DC: USEPA, 2000
- [43] 王伟莉, 焦聪颖, 闫振广, 等. 水体硬度对铜和镉生物毒性的影响[J]. 环境工程技术学报, 2013, 3(3): 272 – 277
Wang W L, Jiao C Y, Yan Z G, et al. Effects of water hardness on ecotoxicity of cadmium and copper to aquatic organisms [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2013, 3(3): 272 – 277 (in Chinese)
- [44] United States Environment Protection Agency (USEPA). Aquatic Life Ambient Freshwater Quality Criteria-Copper [R]. Washington DC: Office of Water Office of Science and Technology, 2009 ◆

多溴联苯醚与神经发育影响之间的联系

2014 年 8 月 5 日 来源:《环境卫生展望》

美国和加拿大的科学家在研究源自“环境的健康后果与衡量 (HOME)”计划的数据后表示, 对多溴联苯醚 (PBDE) 的出生前暴露与儿童的低智商存在联系。这些结果与两项此前研究一致。

进行这项最新研究的科学家表示, 对这些被用作阻燃剂的物质的出生前暴露还与包括多动行为在内的其他症状存在显著联系。这项研究强调需要减少对室内环境中以及源自饮食的多溴联苯醚的不小心暴露, 并且需要了解将多溴联苯醚及其分解产物与神经发育影响联系起来的机制性路径。

该研究发表在《环境卫生展望》学报上。

引自《化学品安全信息周报》2014 年第 33 期总第 297 期(中国检验检疫科学研究院化学品安全研究所编译)

http://www.chinachemicals.org.cn/reported_detail.aspx?contentid=309&ClassID=230