

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20210318001

王雪梅, 胡金朝, 刘国, 等. 基于商值法的镧水生态风险评价方法研究及应用[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(1): 290-298

Wang X M, Hu J Z, Liu G, et al. Ecological risk assessment of lanthanum in water based on risk quotient [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17 (1): 290-298 (in Chinese)

基于商值法的镧水生态风险评价方法研究及应用

王雪梅12, 胡金朝1,*, 刘国2#, 彭聪1, 文伟吉1

1. 西昌学院资源与环境学院, 西昌 615013
 2. 成都理工大学国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室, 成都 610059
 收稿日期:2021-03-18 录用日期:2021-07-22

摘要:随着我国稀土资源开发和利用,稀土元素对水生生态环境的影响及其生态风险越来越受关注。本文以稀土镧的通用敏 感生物急性半致死/效应浓度(half lethal/effect concentration, L(E)C₅₀)和慢性无观察效应浓度(no observed effect concentration, NOEC)数据,分别采用评价因子法和物种敏感度分布法(species sensitivity distribution, SSD)推导计算了镧的预测无效应浓度 (predicted no effect concentration, PNEC),比较不同数据类型和计算方法的结果差异及不确定性,并以四川安宁河为例进行了水 生态风险表征。采用评价因子法推导的急性和慢性 PNEC 分别为 1.180 μ g·L⁻¹和 4.000 μ g·L⁻¹。由急性数据拟合 SSD 曲线 推导的 PNEC 为 42.770 μ g·L⁻¹,通过急慢性比(acute to chronic ratio, ACR)转换的 PNEC 为 2.032 μ g·L⁻¹。在慢性数据缺乏的 情况下,ACR-SSD 是相对可行的方法。安宁河镧的水生态风险评价结果表明,所有调查断面均处于中等以上生态风险,其稀 土污染问题应引起重视。

关键词: 镧;急慢性毒性;生态风险;预测无效应浓度 文章编号: 1673-5897(2022)1-290-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Ecological Risk Assessment of Lanthanum in Water Based on Risk Quotient

Wang Xuemei^{1,2}, Hu Jinzhao^{1,*}, Liu Guo^{2,#}, Peng Cong¹, Wen Weiji¹

1. College of Resources and Environment, Xichang University, Xichang 615013, China

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Synergetic Control and Joint Remediation for Soil & Water Pollution, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Received 18 March 2021 accepted 22 July 2021

Abstract: Rare earth elements (REE) are increasingly being used in agriculture and high technology materials worldwide. Massive exploitation and use of REEs have inevitably led to their large-scale releasing into aquatic ecosystems, resulting in various environmental issues. In this study, we collected the acute toxicity data (half lethal/ effect concentration, $L(E)C_{50}$) and chronic toxicity data (no observed effect concentration, NOEC) of lanthanum to calculate predicted no effect concentration (PNEC). The results were compared between the assessment factor method and species sensitive distribution method (SSD). The uncertainties of the data and methods were discussed. The

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41967033);国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室开放基金资助项目(GHBK-002);四川省科技厅项目(19YYJC2826)

第一作者:王雪梅(1986—),女,博士研究生,副教授,研究方向为水生态监测与评价,E-mail: virginiawxm@163.com

^{*} 通讯作者(Corresponding author), E-mail: 67878547@qq.com

[#] 共同通讯作者(Co-corresponding author), E-mail: liuguo@mail.cdut.edu.cn

Anning River in Sichuan Province was selected as a case study. The ecological risks of river water were characterized by risk quotient. The results showed that the acute and chronic PNEC derived by the assessment factor method were 1.180 μ g·L⁻¹ and 4.000 μ g·L⁻¹, respectively. The PNEC derived by SSD method based on the acute toxicity data of L(E)C₅₀ was 42.770 μ g·L⁻¹, while it was 2.032 μ g·L⁻¹ calculating with an acute to chronic ratio (ACR). The ACR-SSD method was relatively feasible when the chronic toxicology data size is far from the requirements for SSD construction. Assessment of lanthanum toxicity in Anning River found that risk quotient (RQ) values were significantly higher than 0.1, indicating that the adverse effects of lanthanum should be not ignored. **Keywords**: lanthanum; acute and chronic toxicity; ecological risk; PNEC

近年来稀土元素(rare earth elements, REE)被认 为是一种新兴污染物,其包括了 15 种镧系元素(La ~Lu)、钪(Sc)和钇(Y)^[1]。所有镧系元素的化学性质 都非常接近镧,具有相同的电子层和相似的电子构 型,仅在原子序数上存在很小差异^[2]。它们可以被 生物体积累、干扰细胞功能,并吸附到粒子上,对水 生生物造成不利影响^[3]。有研究者统计了 REE 水 生生态毒性相关文献,其中镧是研究最多的元素,节 肢动物、藻类和鱼类是使用较多的受体生物^[4]。随 着我国稀土资源开发和利用,稀土被广泛地应用于 各个领域,越来越多的稀土及其化合物直接或间接 进入水体^[5],而且稀土在环境中具有累积效应,因而 稀土元素对水生生态环境的影响及其生态风险应引 起重视,开展研究并加以预防。

四川是我国第二大稀土资源省,稀土资源主要 分布在凉山彝族自治州的冕宁县和德昌县。由于前 期开发中稀土无序采矿,产生了大量的尾矿弃渣,分 布于牦牛坪-冕宁县城一带,沿安宁河支流南河两岸 广泛堆积。尾矿堆长期受雨水浸蚀和洪水冲刷,导 致稀土矿和所含有害重金属组分大量流失,最终汇 入安宁河流域。调查表明安宁河支流南河水系受污 染河段水样经 HNO₃处理后测定出稀土总量高达 287~917 μg·L⁻¹,是未受污染支流水样的 38 倍~ 289.9 倍^[6]。安宁河流域是长江上游重要的生态屏 障区,其生态环境的质量直接关系到长江中下游及 全国广大区域的生态安全,因此开展安宁河流域稀 土污染的生态风险评价及管控十分必要。

目前稀土元素尚缺乏相关环境水质标准,对其 生态风险的评价主要采用环境预测浓度(predicted exposure concentration, PEC)和预测无效应浓度(predicted no effect concentration, PNEC)的风险商(risk quotient, RQ)。而 PNEC 的计算可采用评价因子法 (assessment factor, AF)和基于物种敏感度分布(species sensitivity distribution, SSD)的统计外推法^[7]。如 Gu 等^{18]}采用评价因子法计算了 15 种稀土元素的 PNEC,并用风险商表征了珠江流域沉积物中的稀土 生态风险。实验室毒性数据的选择、PNEC 计算方 法的不同都会影响生态风险评价的结果¹⁹,因此在 评价中数据和方法的选择应慎重。欧洲化学品管理 局(ECHA)发布的《风险评价技术导则》(TGD)中建 议,SSD法推导 PNEC 应使用无观察效应浓度(又称 最大无作用浓度)(no observed effect concentration, NOEC)。同时采用评价因子法时,慢性毒性数据的 NOEC 或 10% 效应浓度(10% effect concentration, EC10)优于急性毒性数据半致死(效应)浓度(half lethal/effect concentration, L(E)C50)的推导结果,因为 前者更能反映对生物全生命周期的影响[10]。但慢性 毒性数据较为缺少,因此国内许多水生态风险评价 的报道中通常用急性 L(E)C50 进行 SSD 的统计外 推^[7]。急性 L(E)C₅₀ 推导结果可用于急性毒性风险 评价,而稀土元素等微量污染物通常表现为低浓度 长期暴露胁迫效应[11],因此急性毒性风险评价不足 保护水生态的安全。此时可采用急慢性毒性比(acute to chronic ratio, ACR)等方法进行数据转化,得 到与慢性毒性数据相似的结果[12]。本研究以现有毒 理研究相对较多的稀土元素镧(La)为例,分别由慢 性 NOEC 和急性 L(E)C50 的毒性数据采用不同的计 算方法推导 PNEC,探讨在毒性数据有限的情况下 稀土元素 PNEC 推导的可行方法。并应用到四川安 宁河 La 的水生态风险评价中,比较急慢性风险评价 结果的差异和探讨存在的不确定性,以期为安宁河 流域稀土生态风险评价提供科学依据。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 毒性数据的收集与筛选

毒性数据(表1和表2)主要来源于 Web of Science 等数据库检索到的公开发表文献。数据的筛选依据 ECHA 发布的 TGD 中的要求^[13],遵循准确

性、相关性和可靠性的原则^[14]。对于同一物种的相同毒性终点,如果有多个 L(E)C₅₀ 值的等效数据,则 计算其几何平均值;对于同一物种的不同毒性终点, 选择最敏感的毒性终点^[10]。

1.2 预测无效应浓度的计算

PNEC 推导可采用评价因子法和 SSD 统计外 推法^[7]。评价因子法由最小毒性值除以 AF 值计算 PNEC,不同可用数据对应的 AF 取值见表 3^[10]。本 文收集的敏感物种 NOEC 数据包含了能代表 3 个 营养级的慢性毒性数据,因此计算中 AF 取 10。 L(E)C₅₀数据包含了鱼类、无脊椎动物和藻类的急性 毒性数据,因此计算中 AF 取 1000。

SSD 法是一种置信度较高的统计学外推法,该 方法的应用需要足够数量且可靠的慢性毒性数据, 最好是源于全生命周期或多代研究,因此一般选用 NOEC^[10]。NOEC 无法获取时,可选择最低观察效 应浓度(lowest observed effect concentration, LOEC)、 最大容许毒物浓度(maximum acceptable toxicant concentration, MATC)或 EC₁₀^[7]。慢性毒性数据缺乏时,可采用 ACR 对急性数据进行转化。Ahlers 等^[23]收集了 245 种敏感生物和 236 种化合物的急慢性数据进行了 ACR 的研究,计算的 90% 保护水平的水 生态系统 ACR 为 105.2。其筛选的化合物至少有 2 个营养级敏感生物毒性数据,因此其 ACR 可不受物种的影响,且经验证与采用 TGD 程序推导结果相当。因本文收集的急慢性数据物种存在不同,为转化后数据具有可比性,故选取 ACR=105.2。

TDG 中要求 SSD 拟合数据至少包括敏感类群 中的 8 个物种^[10], 而美国环境保护局(United States Environmental Protection Agency, US EPA)要求受试 生物至少来自 3 门 8 科^[24]。本研究中 NOEC 数据仅 包含 5 个物种, 因此不进行 SSD 拟合, 仅对急性 L(E)C₅₀ 进行拟合和 PNEC 推导,并采用 ACR 法进 行急慢性数据转换。

目前尚没有针对拟合 SSD 模型选择的具体原则,国际比较常用的拟合方法包括参数方法和非参数

表1 文献报道敏感物种镧(La)的慢性无观察效应浓度(NOEC)数据

 Table 1
 Biological chronic toxicity data of no observed effect concentration (NOEC) value of

lanthanum (La) for sensitive species in reference literature							
序号	, 分类	物种	暴露时间	毒性终点	NOEC	参考文献	
No.	Element	lement Species Exposure time		Endpoint	$/(\mu g \cdot L^{-1})$	Reference	
1	藻类 Microalgae	Scenedesmus obliquus	72 h	生长速率 Growth rate	2 500	[15]	
2		Daphnia magna	14 d	繁殖 Reproduction	99	[16]	
3	甲壳类 Crustaceans	Daphnia carinata	21 d	死亡 Mortality	40	[17]	
4		Ceriodaphnia dubia	7 d	繁殖 Reproduction	50	[3]	
5	鱼类 Fishes	Cyprinus carpio	21 d	死亡 Mortality	260	[3]	

表 2 文献报道敏感物种 La 的急性 L(E) C₅₀ 数据

Biol

序号	分类	物种	暴露时间 毒性终点		L(E)C ₅₀	参考文献
No.	Element	Species	Exposure time	Exposure time Endpoint		Reference
1	藻类	Scenedesmus subspicatus	72 h	细胞生长 Cell growth	13 000	[3]
2	Microalgae	Chlorella vulgaris	72 h	细胞生长 Cell growth	47 130	[18]
3		Daphnia similis	48 h	死亡 Mortality	12 920	[18]
4	甲壳类	Daphnia carinata	48 h	死亡 Mortality	1 180	[17]
5	Crustaceans	Hyalella azteca	7 d	死亡 Mortality	1 665	[19]
6		Thamnocephalus platyurus	24 h	死亡 Mortality	34 600	[20]
7	鱼类	Danio rerio	96 h	死亡 Mortality	23 000	[3]
8	Fishes	Oncorhynchus mykiss	72 h	死亡 Mortality	68 311	[21]
9	水生植物		7 d	叶绿麦 Chlorophyll	2 779	[22]
ž	Macrophytes	Tryatoenans dubla	/ u	H SAR CHIOIOPHYII	2 1 / 8	[22]

方法。常用的(累积)概率分布函数包括正态分布函数、Logistic 分布函数、三角分布、指数分布或 Weibull 分布等^[25-26]。本文利用 originpro 9.1 拟合了 La 的 SSD 曲线,采用 Logistic、LogNormal、Maxwell-Boltzmann、Gompertz、Weibull 和 Hill 等函数分布进行曲线拟合。

取 SSD 拟合曲线的 5% 有害污染浓度(hazardous concentration for 5% the species, HC_5),即保护 95% 生物的污染物浓度,进行 PNEC 计算。

$$PNEC = \frac{5\% SSD(HC_5)}{AF}$$
(1)

式中的 AF 取值为1~5,表明了推导的不确定性程度。如 AF 取值<5 需进行详细的说明。AF 的取值 需考虑:(1)数据的整体质量和所涵盖的毒性终点; (2)数据所涵盖的物种多样性和代表性;(3)化学品的 毒性作用方式;(4)HC₅ 统计推导的不确定性;(5)实 验室数据与原位数据的差异^[10]。

1.3 安宁河地表水采集与分析

根据安宁河沿岸主要稀土矿区、工矿企业的分 布特点,分别在安宁河干流及稀土矿区支流沿程布 设16个采样断面(图1)。于2020年1月利用采水 器采集0~20 cm 地表水,样品经0.45 μm 醋酸纤维 滤膜过滤后装于已用酸清洗干净的聚乙烯瓶中,并 酸化至 pH<2,密封4℃保存。样品的 La 含量采用 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国 PE 公司, Nexion2000)测定,测试方法参考《硅酸盐岩石化学 分析方法第 30 部分:44 个元素量测定》(GB/T 14506.30—2010)。通过平行双样、空白样和加标回 收率进行实验内部的质量控制,每10个样品后测量 一次空白样,重复样的相对标准偏差低于5%,保证 所测值均在标准曲线范围内,并且标准曲线相关系 数均>0.9995,加标回收率90%~110%。

1.4 生态风险的表征

采用商值法来表征生态风险,计算公式如下:

$$PQ = \frac{MEC}{PNEC}$$
(2)

式中:MEC 为实测环境浓度(µg·L⁻¹);PNEC 为预测 无效应浓度(µg·L⁻¹);RQ 为风险商。

根据 RQ 将生态风险分为3 等级:高风险(RQ≥ 1)、中等风险(1>RQ≥0.1)和低风险(RQ<0.1)^[27]。

2 结果(Results)

2.1 SSD 曲线的绘制

采用 Logistic、LogNormal、Maxwell-Boltzmann、 Gompertz 和 Hill 等函数分布对 La 的急性 L(E)C₅₀ 数据进行曲线拟合, 拟合结果如表 4 所示, 其中由 Hill 模型拟合效果最佳。由 Hill 模型拟合的 SSD 曲 线(图 2)推导的急性 HC₅ 为 213.85 μ g·L⁻¹。由于慢 性数据太少, 不进行拟合。L(E)C₅₀ 是短期内高浓度 暴露的结果, 因此该 HC₅ 仅保护群落中 95% 的生物 种群不受 La 急性毒性的伤害。与本文收集的慢性 数据比较, 其高于了 80% 物种的 NOEC 值, 可见仅 依靠急性毒性的结果不足以保护水生态安全。

表3 j	预测无效应浓度(PNEC)	的评价	因子取值
------	----------	-------	-----	------

Table 3 Assessment factors to derive a predicted no effect concentration (PNEC)

可用数据	评价因子		
Available data	Assessment factor		
至少一组来自于鱼类、无脊椎动物(溞类最佳)或藻类任一营养级的急性毒性数据 L(E)C50			
At least one short-term $L(E)C_{50}$ from each of three trophic levels	1 000		
(fish, invertebrates (preferred Daphnia) and algae)			
鱼类或溞类的单一慢性毒性数据(EC10 或 NOECs)	100		
One long-term EC_{10} or NOEC (either fish or <i>Daphnia</i>)	100		
2 组能代表 2 个营养级的物种(鱼类、潘类或藻类)慢性毒性数据(EC10 或 NOECs)			
Two long-term results (e.g. EC_{10} or NOECs) from species representing	50		
two trophic levels (fish and/or Daphnia and/or algae)			
至少能代表3个营养级的物种(一般包括鱼类、溞类和藻类)慢性毒性数据(EC10 或 NOECs)			
Long-term results (e.g. EC_{10} or NOECs) from at least three species (normally fish,	10		
Daphnia and algae) representing three trophic levels			
物种敏感度分布(SSD)方法	5~1(需根据每个案例情况进行校正)		
Species sensitivity distribution (SSD) method	(to be fully justified case by case)		



Fig. 1 Sample site of the Anning River





数据类型 Data type	模型 Model	R^2	Р
	Logistic	0.9646	<0.01
	LogNormal	0.9402	< 0.01
L(E)C	Maxwell-Boltzmann	0.9656	<0.01
$L(L)C_{50}$	Gompertz	0.9700	<0.01
	Hill	0.9704	<0.01

2.2 预测无效应浓度计算

按照可用数据类型,确定了 PNEC 推导的 AF 值,取值如表 5 所示。本文中 NOEC 数据包含了能 代表 3 个营养级的慢性毒性数据,故 AF 取 10。 L(E)C₅₀数据包含了鱼类、无脊椎动物和藻类的急性 毒性数据,故 AF 取 1000。

比较不同方法推导结果可知,评价因子法计算的 PNEC,主要受收集的可用数据影响。本文中急 性数据和慢性数据由于包含可用数据类型不同选取 了不同的 AF 值,推导的急性和慢性 PNEC 分别为 1.180 µg·L⁻¹和4.000 µg·L⁻¹。采用急性 L(E)C₅₀ 推



图 2 La 基于不同水生生物物种急性毒性 L(E) C₅₀ 的 物种敏感度分布(SSD) 模型

Fig. 2 Species sensitivity distribution (SSD) model of acute toxicity of La to different aquatic organisms based on $L(E)C_{s0}$ data

导时会存在较大的不确定性,因此结合了较高的不确定因子,故根据急性数据的推导结果更为保守。本研究中对急慢性毒性最敏感物种均为隆线溞 (Daphnia carinata),但评价因子法中 PNEC 的计算结 果存在较大差异,可见该方法的不确定性较高。与 Gu 等¹⁸报道的 PNEC 比较,由于不同研究者收集筛 选数据的差异导致了推导结果不同。同时该研究使 用的藻类数据中自养小球藻(Chlorella autotrophica) 和近头状尖胞藻(Raphidocelis subcapitata)均为海洋 藻类,应用到淡水环境风险评价中使其结果不确定 性更大。可见评价因子法受研究者收集筛选的最敏 感生物的数据影响,推导结果会存在较大差异,不同 研究的可比性较差。

SSD 法推导 PNEC 不局限于可用数据中最低 毒性浓度数据。采用急性 $L(E)C_{50}$ 推导的 PNEC 反 映短期无效应浓度,其浓度最高为 42.770 $\mu g \cdot L^{-1}$ 。 已有研究表明水环境中的稀土元素浓度均较低^[11], 通常表现为低浓度长期暴露胁迫效应,因此仅依靠 急性的 PNEC 不足以评价其水生态风险。采用 ACR=105.2^[23]对 SSD 急慢性数据进行转化,计算结 果为2.032 μg·L⁻¹,其保护水平为90%。综上比较, 在慢性毒性数据缺乏的情况下,采用 ACR-SSD 法 进行 PNEC 推导是相对可行的方法。

2.3 水生态风险评价应用

安宁河沿岸分布有牦牛坪稀土矿、大陆槽稀土 矿等大型稀土矿及相关稀土企业。由于前期开发中 稀土无序采矿,安宁河稀土污染存在较大风险,因此 本文以安宁河为例应用推导结果,对其La水生态风 险进行评价。

安宁河水体中 La 的含量分布如图 3 所示,由于 国内目前缺少稀土元素的相关标准,本研究参考长 江水系背景值进行比较^[28],其中 La 为 0.05 μg·L⁻¹。 由图 3 可知,调查的安宁河所有断面 La 含量均远超 过长江水系背景值。从空间分布上看,S8 稀土工业 园区下游的水体 La 含量最高。此外,位于牦牛坪稀 土矿区的安宁河支流南河段(S4~S5),La 污染程度较 其他河段严重。其中以 S5 的含量最高,主要与该区 域前期无序开发造成大量尾矿渣堆积有关。长期的 雨水浸蚀和洪水冲刷,致使矿渣所含组分大量汇入安 宁河流域,造成水体污染。在下游河段也不同程度出 现了 La 污染,可能与该区域分布有稀土产业有关。

应用 2.2 中 PNEC 的推导结果对安宁河进行生态风险表征,不同样点的 RQ 值如图 4 所示。由图 4 可知,安宁河所有断面的 La 慢性水生态风险均处于中等以上,部分断面出现中等急性生态风险。以稀土工业园区下游和牦牛坪下游的风险值较高,可见安宁河水体稀土污染的问题已比较严重。茹辉军等^[29]

	Table 5 The defining result of predicted no effect concentration (TTDC)							
这早	粉捉米刑	计算毒性数据取值/(μg·L ⁻¹)	计算方法	评价因子	PNFC			
71.2	<u>奴</u> 加天至	Toxicity data for	Method of	Assessment	// - 1			
No.	Data type	calculation/($\mu g \cdot L^{-1}$)	calculation	factor	/(µg·L ⁻¹)			
1	急性 $L(E)C_{50}$ Acute toxicity data of $L(E)C_{50}$	1 180.00	AF	1 000	1.180			
2	慢性 NOECs Chronic toxicity data of NOECs	40.00	AF	10	4.000			
3	急性 L(E)C_{50} Acute toxicity data of L(E)C_{50}	213.85	SSD	5	42.770			
4	急性 $L(E)C_{50}$ Acute toxicity data of $L(E)C_{50}$	213.85	ACR-SSD	105.2(ACR)	2.032			
5	急性 L(E)C50 Acute toxicity data of L(E)C50	1 665.00	AF	1 000	1.665 ^[8]			

表 5 预测无效应浓度(PNEC)推导结果 Table 5 The deriving result of predicted no effect concentration (PNEC)

注:AF 表示评价因子法,SSD 表示物种敏感度分布法,ACR 表示急慢性毒性比。

Note: AF is assessment factor; SSD is species sensitivity distribution; ACR is acute to chronic ratio.



图 3 安宁河水体 La 含量分布 Fig. 3 Concentration and distribution of La in water of Anning River

	$PNEC_1$	PNEC ₂	PNEC ₃	PNEC ₄	PNEC ₅	
S 1	0.95	0.28	0.03	0.55	0.67	
S2	1.68	0.50	0.05	0.97	1.19	
S3	2.92	0.86	0.08	1.70	2.07	
S4	5.04	1.49	0.14	2.93	3.57	
S5	8.23	2.43	0.23	4.78	5.83	
S6	3.69	1.09	0.10	2.14	2.61	
S7	2.26	0.67	0.06	1.31	1.60	
S8	11.75	3.47	0.32	6.82	8.32	
S9	5.14	1.52	0.14	2.99	3.65	
S10	5.36	1.58	0.15	3.11	3.80	
S11	1.86	0.55	0.05	1.08	1.32	
S12	4.57	1.35	0.13	2.65	3.24	RQ 值
S13	2.90	0.86	0.08	1.68	2.05	RQ value
S14	0.98	0.29	0.03	0.57	0.70	>1
S15	2.58	0.76	0.07	1.50	1.83	0.1 ~ 1
S16	4.51	1.33	0.12	2.62	3.20	<0.1
	图 4 基于不同预测无效应浓度的安宁河					

水体 La 风险商值(RQ)

Fig. 4 The risk quotient (RQ) values calculated by different PNEC for La at each sampling site of Anning River

对安宁河鱼类群落的调查也表明安宁河鱼类多样性 相比同区域其他河流偏低,对比历史资料,鱼类种类 数从 82 种下降至 52 种,在不同区域的各分类阶元 均有所减少,且有自上而下加重的趋势。因此应及 时采取适当的风险管控措施,以免进一步影响长江 中下游的生态安全。

应用不同方法和数据集的推导结果进行风险评

价可见,急性毒性数据评价因子法的结果更为保守, 因为其不确定性较高。SSD 法推导的急性 PNEC 保护程度最低,较慢性数据风险评价结果整体低一 个等级。采用 ACR-SSD 法进行评价的结果较适 中,说明在慢性数据缺乏的情况下该方法相对可行。

3 讨论(Discussion)

本文采用不同的毒性数据集、不同的计算方法 推导了水体 La 的 PNEC。由计算结果可见,评价因 子法受可用数据的影响最大。Gu 等¹⁸在评价珠江 流域沉积物的稀土风险中,通过评价因子法推导 PNEC。其采用了4个类群7种敏感生物的 $L(E)C_{50}$ 毒性数据,最小毒性数据源于 Borgmann 等^[19]采用 端足虫(Hyalella azteca)的7d 毒性实验结果,为 1 665 μg·L⁻¹, 而本文收集的最小 L(E)C₅₀ 毒性数据 为 Daphnia carinata 的 48 h 毒性实验结果,为1 180 µg·L⁻¹。可见在数据收集中不同研究者选择收集 的毒性数据不同,进而造成了评价结果的差异。相 同物种的急慢性数据用于评价也会产生差异,如本 研究中对急慢性毒性最敏感物种均为 Daphnia carinata,但推导结果显示急性和慢性 PNEC 分别为 1.180 μg·L⁻¹和 4.000 μg·L⁻¹。可见急性数据由于 不确定性更高,故推导结果也更保守,可能存在过高 估计污染物风险的情况。此外,大多数污染物的毒 理学数据都是针对一些特定的实验物种,因为其更 容易喂养和观察,或者它们对污染有很高的敏感性。 但是否代表真正的生态系统仍存在争议,特别是仅 有少量数据的情况下[12]。因此在数据有限的情况 下,使用急性毒性数据进行风险评价,应尽量考虑本 土生物的毒性数据,以减少评价的不确定性。

SSD 法与评价因子法比,通过统计学的方法让 PNEC 推导不仅仅依赖于最低浓度^[10]。该方法的应 用需要足够数量且可靠的慢性毒性数据,但由于在 现有报道中缺乏慢性毒性数据,多采用急性 L(E)C₅₀ 进行评价^[30]。张家玮等^[7]基于物种敏感性分布评价 长三角地区地表水壬基酚生态风险时,推导的壬基 酚对通用敏感物种急性毒性 HC₅ = 76.0 μ g·L⁻¹,慢 性毒性 HC₅ = 5.90 μ g·L⁻¹。可见急性和慢性数据采 用 SSD 法推导的 HC₅ 差异极大。在慢性数据缺乏 的情况下,仅依靠急性生态风险评价不足以保护水 生态安全。本文采用 ACR 对 SSD 急性数据进行转 化,计算 PNEC 为 2.032 μ g·L⁻¹,应用其进行生态风 险评价与其他方法比较,保护水平较为适中。可见 在慢性毒性数据缺乏的情况下,采用 ACR-SSD 法进行 PNEC 推导是相对可行的方法,可以补充急性风险评价的不足。但急慢性毒性数据转化采用单一的 ACR 值,未考虑污染物的性质等因素的影响。因此需要积累更多物种的稀土急慢性数据,以减少评价中的不确定性。

安宁河 La 水生态风险评价结果表明,受稀土开 发等影响,其稀土水生态风险已不可忽视。安宁河 流域是长江上游重要的生态屏障区,其生态环境质 量直接关系到长江中下游及全国广大区域生态安 全,因此安宁河流域的稀土污染问题亟待解决。稀 土作为新兴污染物,国内水生态毒理的相关研究尚 在起步阶段,稀土元素的水生态风险、复合污染毒性 效应等问题尚待解决。有关稀土的水生态毒理数据 还比较缺乏,如对安宁河的本土物种毒性均尚未有 相关报道。此外,稀土元素在环境中的行为非常复 杂的,特别是胶粒形成的机制,至今仍不完全清 楚^[3],而其环境行为和归宿将影响其持久性,从而影 响其在生物体中的潜在生物累积性和毒性。因此对 稀土元素的水生态风险的研究,还应加强对稀土元 素环境行为的研究。

通讯作者简介:胡金朝(1973—),男,博士,教授,主要研究方 向为生态毒理学。

共同通讯作者简介:刘国(1972—),男,博士,教授,主要研究 方向为地下水生态修复。

参考文献(References):

- Gwenzi W, Mangori L, Danha C, et al. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of hightechnology rare earth elements as emerging contaminants
 [J]. The Science of the Total Environment, 2018, 636: 299-313
- [2] Gonzalez V, Vignati D A, Leyval C, et al. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? [J]. Environment International, 2014, 71: 148-157
- [3] Herrmann H, Nolde J, Berger S, et al. Aquatic ecotoxicity of lanthanum: A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 124: 213-238
- [4] Malhotra N, Hsu H S, Liang S T, et al. An updated review of toxicity effect of the rare earth elements (REEs) on aquatic organisms [J]. Animals, 2020, 10(9): 1663

 [5] 金姝兰,黄益宗,王斐,等. 江西典型钨矿开采对周边 环境稀土元素含量的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36
 (4): 1328-1335

Jin S L, Huang Y Z, Wang F, et al. Rare earth elements content in farmland soils, crops and river near a typical Tungsten Ore in Jiangxi Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(4): 1328-1335 (in Chinese)

- [6] 付小方, 侯立玮, 袁蔺平, 等. 四川冕宁南河马厂村稀 土尾矿调查评价及开发利用建议[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(2): 272-282
 Fu X F, Hou L W, Yuan L P, et al. Proposals on development and application, the investigation and assessment of Nanhe-Machangcun REE tailings mining of Sichuan [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2017, 35 (2): 272-282 (in Chinese)
- [7] 张家玮,齐观景,赵昊铎,等.基于物种敏感性分布评价长三角地区地表水壬基酚生态风险[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(3): 134-148
 Zhang J W, Qi G J, Zhao H D, et al. Ecological risk assessment of nonylphenol in surface waters of the Yangtze River Delta based on species sensitivity distribution model [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(3): 134-148 (in Chinese)
- [8] Gu Y G, Gao Y P, Huang H H, et al. First attempt to assess ecotoxicological risk of fifteen rare earth elements and their mixtures in sediments with diffusive gradients in thin films [J]. Water Research, 2020, 185: 116254
- [9] 林荣华,姜辉,王猛,等.物种敏感度分布(SSD)方法在 农药环境风险评估中的应用[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(4): 110-118

Lin R H, Jiang H, Wang M, et al. Application of species sensitivity distribution (SSD) to the environmental risk assessment of pesticides [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(4): 110-118 (in Chinese)

- [10] European Chemicals Agency. Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment. Guidance on information requirements and chemical safety [R]. Helsinki, Finland: European Chemicals Agency, 2008
- [11] Chen H B, Chen Z B, Chen Z Q, et al. Calculation of toxicity coefficient of potential ecological risk assessment of rare earth elements [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2020, 104(5): 582-587
- [12] Xu F L, Li Y L, Wang Y, et al. Key issues for the development and application of the species sensitivity distribution (SSD) model for ecological risk assessment [J]. Ecological Indicators, 2015, 54: 227-237
- [13] European Chemicals Agency. Chapter R.4: Evaluation of

available information. Guidance on information requirements and chemical safety assessment [R]. Helsinki, Finland: European Chemicals Agency, 2011

- [14] 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
- [15] Oosterhout F, Lürling M. The effect of phosphorus binding clay (Phoslock[®]) in mitigating cyanobacterial nuisance: A laboratory study on the effects on water quality variables and plankton [J]. Hydrobiologia, 2013, 710(1): 265-277
- [16] Lürling M, Tolman Y. Effects of lanthanum and lanthanum-modified clay on growth, survival and reproduction of *Daphnia magna* [J]. Water Research, 2010, 44(1): 309-319
- [17] Barry M J, Meehan B J. The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata* [J]. Chemosphere, 2000, 41(10): 1669-1674
- [18] Bergsten-Torralba L R, Magalhães D P, Giese E C, et al. Toxicity of three rare earth elements, and their combinations to algae, microcrustaceans, and fungi [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 201: 110795
- [19] Borgmann U, Couillard Y, Doyle P, et al. Toxicity of sixty-three metals and metalloids to *Hyalella azteca* at two levels of water hardness [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005, 24(3): 641-652
- [20] Blinova I, Lukjanova A, Muna M, et al. Evaluation of the potential hazard of lanthanides to freshwater microcrustaceans [J]. The Science of the Total Environment, 2018, 642: 1100-1107
- [21] Dubé M, Auclair J, Hanana H, et al. Gene expression changes and toxicity of selected rare earth elements in rainbow trout juveniles [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Toxicology & Pharmacology, 2019, 223: 88-95
- [22] Xu Q S, Fu Y Y, Min H L, et al. Laboratory assessment of uptake and toxicity of lanthanum (La) in the leaves of *Hydrocharis dubia* (Bl.) Backer [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2012, 19(9): 3950-3958
- [23] Ahlers J, Riedhammer C, Vogliano M, et al. Acute to chronic ratios in aquatic toxicity—Variation across trophic levels and relationship with chemical structure [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(11): 2937-2945

- [24] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses [R]. Washington DC: US EPA, 1985
- [25] 陈锦灿,方超,郑榕辉,等.应用物种敏感性分布评估 微(纳米)塑料对水生生物的生态风险[J]. 生态毒理学 报, 2020, 15(1): 242-255
 Chen J C, Fang C, Zheng R H, et al. Assessing ecological risks of micro(nano)plastics to aquatic organisms using species sensitivity distributions [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(1): 242-255 (in Chinese)
- [26] 冯永亮. 物种敏感度分布的模型选择和最小样本量研究[J]. 安全与环境学报, 2020, 20(5): 1990-2000
 Feng Y L. Investigation of model choice and minimum sampling size for species sensitivity distribution [J]. Journal of Safety and Environment, 2020, 20(5): 1990-2000 (in Chinese)
- [27] 刘帆, 孔昊玥, 刘红玲. 基于权重敏感度分布研究太湖 有机磷农药单一和复合风险[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(2): 130-140
 Liu F, Kong H Y, Liu H L. Study on risk of organophosphate pesticides mixture in Tai Lake based on weight species sensitivity distribution [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(2): 130-140 (in Chinese)
- [28] 王立军,章申,张朝生,等.长江中下游稀土元素的水 环境地球化学特征[J].环境科学学报,1995,15(1):57-65

Wang L J, Zhang S, Zhang C S, et al. Aquatic environmental geochemistry characteristics of rare earth elements in the middle-lower reaches of Changjiang (Yangtzi) River [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1995, 15(1): 57-65 (in Chinese)

[29] 茹辉军, 张燕, 李云峰, 等. 雅砻江支流安宁河鱼类群 落组成及资源现状[J]. 水生态学杂志, 2016, 37(5): 68-74

Ru H J, Zhang Y, Li Y F, et al. Community composition and status of fish resources in Anning River [J]. Journal of Hydroecology, 2016, 37(5): 68-74 (in Chinese)

[30] 张志霞, 王斌, 袁宏林, 等. 运用物种敏感度分布法推导磺胺类药物的水质基准[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(12): 184-188

Zhang Z X, Wang B, Yuan H L, et al. Deriving aquatic water quality criteria for sulfonamides by species sensitivity distributions [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39(12): 184-188 (in Chinese)