

质与勘探), 2006, 34(4): 45-48.

- [11] JIA Aijuan(贾爱娟), JIN Min(靳敏), ZHANG Xinlong(张新龙). The evaluation index of clean production at home and abroad were reviewed[J]. *Shaanxi Environment*(陕西环境), 2003, 10(3): 31-35.
- [12] FENG Xiujian(冯秀娟), WU Jianming(吴建明), SUN Hui(孙慧). Discussion on rare-earth permanent magnet material project environmental effect appraisal[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*(中国资源综合利用), 2008, 26(11): 25-27.
- [13] YUAN Junbin(袁俊斌), WANG Ende(王恩德), LI He(李何). Classification of cleaner produce analysis in environmental impact assessment[J]. *Journal of Safety and Environment*(安全与环境学报), 2005, 5(3): 75-77.

Study on the cleaner production evaluation index of sintering Nd-Fe-B permanent magnet based on LCA

WANG Haiping¹, XIAO Haixian², HUANG Zhibin³

(1 Engineering Research Institute, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2 Faculty of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 3 Ganzhou Rare Earth Mineral Industry Co, Ltd, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: The present paper is aimed at introducing a renovated cleaner production evaluation index of sintering Nd-Fe-B permanent magnet based on the life cycle assessment (LCA) method. In proceeding with our research, we had conducted detailed tracing analysis for the whole production process of sintering Nd-Fe-B permanent magnets. On the basis of choosing a proper principle of cleaner production evaluation indexes in accord with the influential factors of the processes and the system boundary diagrams of sintering Nd-Fe-B permanent magnet indicating processes, we have explored and clearly defined five primary indexes, including the raw material consumption index of sintering Nd-Fe-B permanent magnets cleaner production, the resource consumption index, the product index, the pollutant-generating index and the water-recycling index, addition to other eighteen secondary indexes. We have also adopted the analytic hierarchy process (AHP) and the comprehensive index evaluation method to work out the weighted values of all the evaluation indexes and comprehensive evaluation value of the cleaner production. Moreover, the weight of all the evaluation indexes and comprehensive evaluation value of the cleaner production have been adopted to evaluate the cleaner production capacity of a sample enterprise in Ganzhou which is involved in sintering Nd-Fe-B permanent magnets. The evaluation results prove to be in full conformity with the actual situation. The evaluation results and the weight values of all the above-mentioned evaluation indexes of the cleaner production can all contribute to their certain guiding significance in actual applications.

Key words: environmentalatology; LCA; sintering Nd-Fe-B permanent magnet; cleaner production; evaluation index

CLC number: X820 **Document code:** A

Article ID: 1009-6094(2012)06-0134-04

文章编号: 1009-6094(2012)06-0134-06

物种敏感性分布在铊污染淡水生物生态风险评估中的应用*

王俊能^{1,2,3}, 胡习邦^{1,2,3}, 李玉炫⁴, 许振成²

(1 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

2 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655;

3 中国科学院大学, 北京 100049; 4 中国广州分析

测试中心广东省分析测试技术公共实验室, 广州 510070)

摘要: 应用物种敏感性分布(SSD)方法构建了铊对淡水生物的SSD曲线。在此基础上, 计算了铊对不同生物的5%危害质量浓度(HC₅), 分析比较铊对于不同生物类别的毒性敏感性差异及其特征, 并针对不同污染物质量浓度, 评价了北江铊污染突发事件对不同生物类别的生态风险。结果表明, 不同物种对铊污染物的耐受范围存在差异, 从小到大依次为藻类、脊椎动物、无脊椎动物。这可能与各物种的组别多样性有关, 耐受范围越大, 表示随着质量浓度增加, 风险增大的趋势越缓慢。铊对不同物种的HC₅从小到大依次为藻类、无脊椎动物、脊椎动物。HC₅越小, 铊对该物种的生态风险越大, 其中藻类对铊最敏感, 其HC₅为113 μg/L。从总体上看, 铊对淡水生物系统的HC₅为210 μg/L。不同质量浓度值得出的潜在影响比例(PAF)的大小, 反映对不同类别生物的损害程度。在100 μg/L以下, 全部物种的PAF值几乎为0; 在质量浓度达100 μg/L时, 藻类和无脊椎动物开始受到影响; 在质量浓度达1000 μg/L时, 超过99%的藻类和无脊椎动物受到影响, 全部物种有96%受到影响。对2010年北江某突发性铊污染事件中高质量浓度集中区进行生态风险评估, 表明该污染河段的生态风险极低, PAF接近于0。

关键词: 环境学; 铊污染; 淡水生物; 生态风险; 物种敏感性分布; 广东北江

中图分类号: X171.5; X820.4 **文献标识码:** A

DOI: 10.3969/j.issn.1009-6094.2012.06.029

0 引言

铊(Thallium, Tl)是一种高度分散的稀有金属元素, 被广泛应用于国防、航天、电子、通讯、卫生等重要领域^[1-2]。按相同时级资源相比, 我国Tl储量居世界首位^[1]。世界每年由工业所排放的Tl有2 000~5 000 t^[3]。随着含Tl矿产资源的开发利用, 也带来了诸如土壤Tl污染^[4-5]、水体Tl污染^[6-8]等一系列环境问题。

铊是最毒的稀有金属元素之一。自然界中Tl广泛分布于各种水体中, 但其质量浓度普遍很低^[9]。铊在海水中丰度为0.019 μg/L, 淡水中丰度为0.01~0.05 μg/L^[10]。Tl污染的主要来源为含Tl矿石冶炼、矿坑废水、冶炼厂工业排水和冶炼过程含Tl大气扩散和沉降等^[11]。Tl在矿坑废水和冶炼工业排放废水中高度聚集, 矿区河流湖泊、地下水Tl的质量浓度异常高^[12]。目前水体中Tl的分布、存在价态、迁移方式

* 收稿日期: 2012-05-02

作者简介: 王俊能, 博士研究生, 从事区域水环境研究; 许振成(通信作者), 研究员, 从事环境科学与工程研究,
xuzhencheng@scies.org

基金项目: 国家科技重大专项(2012ZX07206)

及对水生生物的危害是研究的重点。

Tl 在天然水体中有 Tl^+ 和 Tl^{3+} 两种氧化价态, 主要是 Tl^+ , Tl^+ 比 Tl^{3+} 稳定, 但水中自由离子形式的 Tl^{3+} 的毒性更强, 是 Tl^+ 的 50 000 倍^[13]。鉴于 Tl 可在动、植物体内蓄积并产生毒害作用, 且毒害性远高于 Hg、Cd、Cu 和 Zn^[14], 早在 20 世纪 70 年代 Tl 及其化合物就被美国环境保护总局(USEPA)和欧盟(EU)列为优先控制的污染物^[15-16], 并且在 1993 年 USEPA 就制定了饮用水中 Tl 的最高允许值 MCL(Maximum Contaminant Level) 为 $2 \mu\text{g}/\text{L}$, 最大目标限值 MCLG (Maximum Contaminant Level Goals) 为 $0.2 \mu\text{g}/\text{L}$ ^[17]。俄罗斯制定的 Tl 的饮用水安全标准为 $0.1 \mu\text{g}/\text{L}$ ^[18]。而在我国, 由于 Tl 造成的环境污染问题没有 As、Cd、Pb、Hg 等普遍, 目前尚未被纳入各级环保部门的常规监测范围。尽管我国地表水环境质量标准(GB 3838—2002)制定了 Tl 的水质标准^[19], 但迄今尚未颁布安全饮用水中 Tl 的安全标准^[20]。而含 Tl 资源在利用过程中会向环境排放大量的 Tl, 并通过水体进入生态系循环中, 对水生生态环境带来潜在的影响, 并通过食物链影响人体健康。

本文通过构建 Tl 的急性物种敏感性分布曲线, 分析比较 Tl 对于不同生物类别的毒性敏感性差异及其特征, 并在不同污染物质量浓度情况下评估北江某次 Tl 污染突发事件对不同生物类别的生态风险。

1 材料与方法

1.1 研究区域

北江是珠江流域第二大水系(见图 1), 全长 468 km, 流域面积 46710 km^2 , 其中 92% 在广东省境内, 是粤北地区和部分珠江三角洲地区主要供水来源以及后备供水水源地, 是广东省最重要的河流之一。

20 世纪 80 年代以来, 随着经济的发展, 人为污染水源、恶化水质的现象越来越严重, 北江水质不断变差。由于北江流域上游分布着众多重污染工业企业 and 大量的隐性污染源, 在特定条件下, 重金属污染事件频频发生。

1.2 研究方法

物种敏感性分布(Species Sensitivity Distributions, SSD)是 20 世纪 70 年代末兴起的一种生态风险评价新方法^[21]。该理论认为, 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不同而产生了差异性, 其在毒理学上反映为不同的物种对污染物有不同的剂量-效应响应关系, 即在结构复杂的生态系统中, 不同的物种对某一胁迫因素(如有毒的化学物质)的敏感程度服从一定的(累积)概率分布^[22-24]。SSD 的用法一般分为正向(Forward use)和反向(Inverse use)两种^[25]。正向方法主要用于生态风险评价, 即已知污染物浓度水平, 通过 SSD 曲线计算潜在影响比例(Potential Affected Fraction, PAF), 用以表征生态系统或者不同类别生物的生态风险; 而反向方法是通过确定保护一个生态系统中大部分物种的污染物浓度水平来制定环境质量基准, 一般使用 5% 危害浓度(Hazardous Concentration 5%, HC₅), 指影响不超过 5% 的物种, 即可以保护 95% 以上的物种时对应的急性浓度/慢性浓度。

1.3 毒理数据获取

SSD 的构建可以使用 LC₅₀(或 EC₅₀)或 NOEC 值等急性或

慢性数据, 本文使用急性毒性数据构建 SSD。利用美国环境保护署 ECOTOX 数据库(<http://www.epa.gov/ecotox/>), 搜集 Tl 对水生生物的毒理数据。根据 Duboudin 等^[26]的研究, 毒理数据筛选标准见表 1。由于 Tl 的毒性数据样本量较少, 在分析时仅按照两种情况考虑: 1) 全部物种不进行细分; 2) 把全部物种细分为藻类(Algae)、无脊椎动物(Invertebrates) 和脊椎动物(Vertebrates) 3 类, 其中无脊椎动物包含甲壳类、昆虫和蜘蛛类、软体动物、蠕虫以及其他无脊椎动物类等, 脊椎动物包含鱼类和两栖动物, 不再对脊椎动物和无脊椎动物进行细分^[27-28]。尽管不同价态的 Tl 的生物毒性不同^[13], 但由于目前我国地表水水质标准中, Tl 仍为非常规污染物, 且在检测分析方法上并无区分价态^[19], 鉴于监测数据资料的限制, 本文也不针对不同的价态进行分析。获得 Tl 的数据量及包含物种数见表 2。

1.4 SSD 拟合

把毒理数据(质量浓度值)进行对数变换, 然后利用参数



图 1 北江流域示意图

Fig. 1 Schematic map of Beijiang River

表 1 毒理数据筛选标准

Table 1 Criteria for selecting toxicity data

数据类别	暴露终点	暴露时间	单位	类型	介质	试验地点
急性	LC ₅₀ (所有物种) 及 EC ₅₀ (藻类和水蚤)	≤10 d	mg/L	总质量浓度或溶解态	淡水	实验室

表 2 铊的毒理数据量(LC₅₀ 或 EC₅₀)

Table 2 Statistics of toxicity data(LC₅₀ or EC₅₀) of thallium

类别	藻类	无脊椎动物	脊椎动物	总计
样本量	5	64	13	82

方法或非参数方法进行拟合, 就可以得到 SSD 曲线。参数拟合形式主要有波尔 III 模型(Burr Type III)、逻辑斯蒂累积密度模型(Logistic CDF)、对数正态累积密度模型(Lognormal CDF)、韦布尔累积密度模型(Weibull CDF)、蒙特卡罗模型(Monte Carlo)、高斯模型(Gaussian)、龚珀茨模型(Gompertz)、指数增长模型(Exponential Growth) 和 S 型模型(Sigmoid) 等^[29]。目前, 还没有理论研究证明 SSD 属于某一特定曲线形式, 因此可选择不同的拟合方法^[30]。本文尝试多种模型拟合后, 最终认为采用 BurrIII 型分布拟合 SSD 的曲线效果比较好。

BurrIII 型分布是一种灵活的分布函数, 对物种敏感性数据拟合特性较好, 在澳大利亚和新西兰的环境风险评价和环境质量标准制定中被推荐使用^[29]。BurrIII 型函数的参数方程为

$$F(x) = \frac{1}{[1 + (b/x)^c]^k} \quad (1)$$

式中 x 为环境质量浓度, $\mu\text{g/L}$; b 、 c 、 k 为函数的 3 个参数。

1.5 数据处理

本文从生态系统的不同层次研究 Tl 污染对淡水生物种内、种间以及整个群落的影响。对于同一物种有多个数据的情况, 采用其所有质量浓度数据的几何均值。

SSD 对于毒理数据数量的最小要求没有统一的规定。经济合作与发展组织(OECD)于 1992 年以及澳大利亚于 2000 年发表的水质标准中推荐的最小数量为 5 个^[31], 其他研究或政府指导文件从 8 到 10 个不等^[23]。本文采用 Bootstrap 非参数方法对小样本进行统计模拟, 从而获得未知分布和未知参数的统计估计^[32]。

1.6 HC₅ 和 PAF 计算

应用 BurrIII 分布可在 SSD 拟合曲线上计算给定累积概率对应的污染物质量浓度 HC(q), 计算公式为

$$\text{HC}(q) = \frac{b}{[(V/q)^{1/k} - 1]^{1/c}} \quad (2)$$

式中 q 为累积概率, %。当累积概率 q 为 5% 时, 对应的污染物质量浓度即为 HC₅。

潜在影响比例(Potential Affected Fraction, PAF) 表示环境质量浓度超过生物毒理终点值的物种比例, 即给定的污染物质量浓度在 SSD 曲线上对应的累积概率。BurrIII 分布计算 PAF 的公式为

$$\text{PAF}(x) = \frac{1}{[1 + (b/x)^c]^k} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 SSD 拟合结果

利用 SigmaPlot 10.0 拟合 Tl 的急性物种敏感度分布曲线, 以研究的所有物种的种平均急性毒性值的对数值为横坐标, 以其对应的累积概率为纵坐标, 观察这些坐标点的分布趋势。采用 BurrIII、Sigmoid、Gompertz、Gaussian、Lorentzian 和 Exponential Growth 分别拟合 Tl 的急性物种敏感度分布曲线, 结果见表 3。从表 3 可知, BurrIII 型分布拟合 SSD 的曲线效果最好。

表 4 是使用 BurrIII 分布模型计算得到 SSD 曲线的拟合参数结果。从表 4 可知, BurrIII 分布模型拟合度, 除了藻类为 0.93 之外, 其余均大于 0.99, 拟合效果较好。

表 3 不同模型拟合 Tl 的急性物种敏感度分布曲线结果

Table 3 Results of thallium's acute species sensitivity distribution curves fitted by different models

模型	拟合公式	参数	R ²
BurrIII	$f = \frac{1}{[1 + (\frac{b}{x})^c]^k}$	$b = 363.9977$ $c = 3.7314$ $k = 0.8788$	0.9996
Sigmoid	$f = y_0 + \frac{\frac{q}{x-x_0}}{1 + e^{-\left(\frac{x-x_0}{b}\right)}}$	$a = 1.0408$ $b = 113.8613$ $x_0 = 418.9778$ $y_0 = -0.0806$	0.9973
Gompertz	$f = ae^{-e^{\left(\frac{x-x_0}{b}\right)}}$	$a = 0.9851$ $b = 153.4710$ $x_0 = 381.4283$	0.9960
Gaussian	$f = ae^{-0.5\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2}$	$a = 1.5862$ $b = 565095.5127$ $x_0 = 861.145.1183$	0.0182
Lorentzian	$f = \frac{a}{1 + \left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2}$	$a = 1.6509$ $b = 605440.6974$ $x_0 = 921.345.5355$	0.0140
Exponential Growth	$f = y_0 + ae^{bx}$	$y_0 = -2159.6419$ $a = 2160.1396$ $b = 0$	0.0100

表 4 不同物种对 Tl 的急性物种敏感度分布拟合结果

Table 4 Results of thallium's acute species sensitivity distribution models

淡水生物	b	c	k	R ²
藻类	583.7936	4.7024	0.0365	0.9334
藻类(修正后)	74.0625	3.6969	15.7375	0.9372
无脊椎动物	299.2617	4.6377	0.7502	0.9997
脊椎动物	2771.5680	2.0304	1.4946	0.9991
全部物种	363.9977	3.7314	0.8788	0.9996

2.2 不同物种对 Tl 的敏感性

不同物种对 Tl 的耐受范围和 HC₅ 见表 5。从图 2 和表 5 可以看出, 不同物种的耐受范围存在差异, 从小到大依次为藻类、脊椎动物、无脊椎动物。这可能与各物种的组别多样性有关。从不同的耐受范围可间接看出该物种抵抗 Tl 污染的能力, 耐受范围越大, 表示随着质量浓度增加, 风险增大的趋势越缓慢。Tl 对不同物种的 HC₅ 从小到大依次为藻类、无脊椎动物、脊椎动物。其中藻类最敏感, 其 HC₅ 几乎为 0, 主要由于 5 个研究数据点中存在 $1.5 \times 10^{-5} \mu\text{g/L}$ 的超低质量浓度值。从 2010 年北江流域某 Tl 污染事件上看, 当时超标 Tl 质量浓度已远远超过该质量浓度, 并持续超过 30 d, 也未见明显的水生生态问题。因此, 本文将该质量浓度剔除后, 重新计算, 得到藻类的 HC₅ 为 $113.01 \mu\text{g/L}$ 。HC₅ 是该物种存在生态风险的阈值, HC₅ 越小, 也即是保护该物种 95% 的生物组别的 Tl 质量浓度水平越低, 说明 Tl 对该物种的生态风险越大。

从研究的数据上看, 藻类、无脊椎动物、脊椎动物 3 类物种的几何均值分别为 $207.77 \mu\text{g/L}$ (修正后)、 $273.24 \mu\text{g/L}$ 和 $3650.64 \mu\text{g/L}$ 。尽管从总体上看, Tl 对淡水生物系统的 HC₅ 为 $209.72 \mu\text{g/L}$, 但对于 Tl 及其化合物而言, 藻类在淡水生态

系统中不但毒性耐受范围窄,而且总体毒性水平较低,不到全部物种平均水平的一半(47.79%)。由于藻类是淡水生态系统中不可或缺的生物要素,是最主要的能量转换器,也是整个水生食物链的营养源,一旦藻类由于Tl污染从淡水生态系统中彻底消失,则生态风险将沿食物链逐级传递,最终造成整个淡水生态系统的破坏^[3],因此应重点关注Tl污染对藻类的生态风险。

2.3 北江突发性Tl污染的生态风险评估

2010年,由于某冶炼厂违法排放质量浓度高达1 067 mg/L的Tl废水,导致北江中上游河段Tl超标。水质监测结果表明,起初从该冶炼厂到连江口河段的高浓度混合带,Tl质量

浓度在0.4~0.9 μg/L。按照我国地表水环境质量标准(GB 3838—2002)中集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值,Tl为0.1 μg/L,则该河段超标3~8倍。然而,高质量浓度的Tl长时间滞留在北江中,对北江上游河流生态系统造成的生态风险有待进一步评估。

根据上述拟合的SDD分布模型,对该河段进行生态风险评估。物种敏感度分布曲线法假定有限的生物物种是从生态系统中随机取样的,而且不同物种的可接受效应水平满足一个概率分布,因此对有限物种的可接受效应水平的评估可以代表整个生态系统。尽管收集到的Tl对水生生物的生态毒性参数并非全部为本土生物,但多数为代表性物种,因此这些

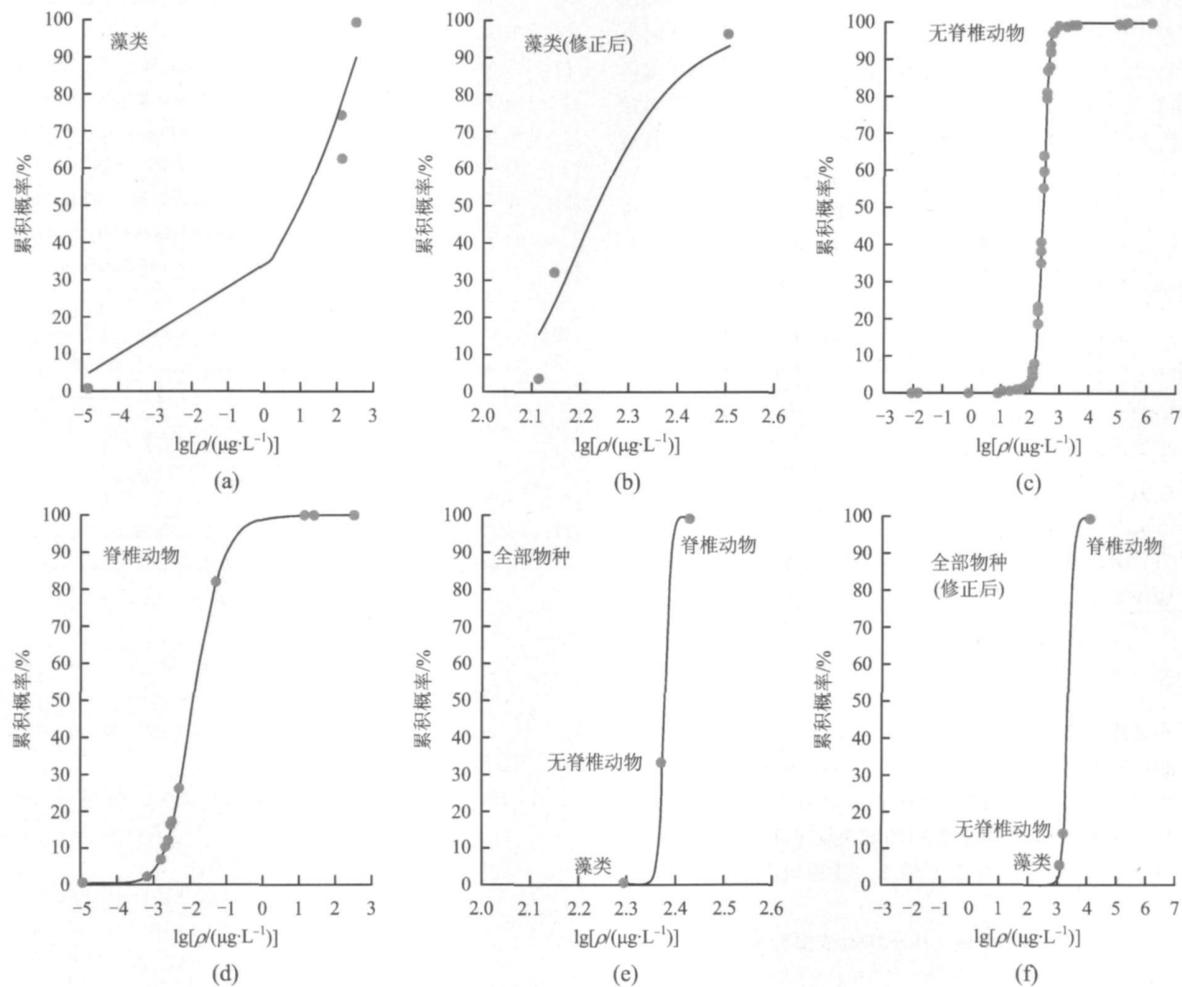


图2 不同物种对Tl的SSD曲线
Fig. 2 SSD curves of thallium to different species

表5 不同物种对Tl的耐受范围和HC_s值

Table 5 Tolerance range and HC_s values of thallium to different species

μg·L⁻¹

类别	藻类	藻类(修正后)	无脊椎动物	脊椎动物	全部物种	全部物种(修正后)
最低质量浓度	0.000 015	130	0.009 18	110	0 000 015	0.009 18
最高质量浓度	320	320	1460 000	600 000	1460 000	1 460 000
耐受范围	319 999 985	190	1 459 999. 991	599 890	1 460 000	1 460 000
几何均值	7.75	207.77	273.24	3 650.64	345.76	434.78
HC _s	0.00	113.01	127.01	1 109.06	147.32	209.72

资料可用于对本案例的初步估评。当然,如果评价水体一旦出现比模型中更敏感的物种,则可能造成对某些物种的“欠保护”;同样,如果评价水体中物种不比模型中选用的物种敏感,则会出现“过保护”的情况。要更科学合理地利用 SSD 方法评价某流域的生态风险,需要对该流域的本土水生生物进行全面调查,并开展生态毒性试验,工作量很大。但是从环境风险管理的角度,应优先考虑到生态系统的复杂性以及可能存在有更加敏感的物种,并且采用相应的倍数外推因子来制定基准^[34],从而更好地保护物种的多样性。

利用式(3),不同 Tl 暴露质量浓度下的 PAF 值见表 6。不同质量浓度下的 PAF 值反映不同类别生物的损害程度。从表 6 可知,在 100 μg/L 以下,全部物种的 PAF 值几乎为 0;在质量浓度达 100 μg/L 时,藻类和无脊椎动物的 PAF 值分别为 1% 和 2%,其生态风险开始显现;在质量浓度达 1 000 μg/L 时,藻类和无脊椎动物的 PAF 值均超过 99%,由于藻类和无脊椎动物占全部物种的绝大多数,因此全部物种的 PAF 值也高达 96%,其生态风险极高。本文尽管排污口 Tl 质量浓度高达 1.067 mg/L,但进入河流中很快被混合、稀释。在高浓度集中区质量浓度上限为 0.9 μg/L,根据表 6 可知,其生态风险均趋于 0。因此,本次 Tl 污染事件对北江淡水生物影响并不显著。

表 6 Tl 在不同暴露质量浓度下的 PAF 预测值 %

Table 6 Predicted PAF values under various antimony concentrations

暴露质量浓度/(μg·L ⁻¹)	藻类	无脊椎动物	脊椎动物	全部物种
1	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.00	0.00	0.00	0.00
100	1.13	2.20	0.00	0.28
1 000	99.90	99.72	3.80	96.34
10 000	100.00	100.00	89.89	100.00

3 结 论

1) 采用 BurrII、Sigmoid、Gompertz、Gaussian、Lorentzian 和 Exponential Growth 等 6 个模型分别拟合了 Tl 的急性物种敏感度分布曲线,BurrII 型分布拟合 SSD 的曲线效果最好。

2) 采用物种敏感度分布曲线法计算了 Tl 污染对淡水生物的生态风险阈值,得出 Tl 对淡水生物系统的 HC₅ 为 209.72 μg/L。

3) Tl 对不同物种的 HC₅ 从小到大依次为藻类、无脊椎动物、脊椎动物,其中藻类最敏感,其 HC₅ 为 113.01 μg/L。同时由于藻类是整个水生食物链的营养源,应重视 Tl 污染对藻类的生态风险。

4) 根据本文拟合的 SSD 分布模型对北江 Tl 污染事件的生态风险进行评估。结果表明,该 Tl 污染事件对北江淡水生物影响并不显著。

References(参考文献):

- [1] ZHOU Lingzhi(周令治), ZOU Jiayan(邹家炎). A review of scattered metals[J]. *Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy* (有色金属·冶炼部分), 1994(1): 42-46
- [2] ZOU Jiayan(邹家炎), CHEN Shaochun(陈少纯). The current situation and outlook of scattered metals[J]. *Engineering Science* (中国工程科学), 2002, 4(8): 86-92
- [3] KAZANTZIS G. Thallium in the environment and health effects[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2000, 22(4): 275-280
- [4] YANG Chunxia, CHEN Yongheng, PENG Ping'an, et al. Distribution of natural and anthropogenic thallium in highly weathered soils in an industrial pyrite slag disposing area[J]. *The Science of Total Environment*, 2005, 341(1/2/3): 159-172.
- [5] XIAO Tangfu, GUHA J, BOYLE D, et al. Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in southwest Guizhou, China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2004, 318(1/2/3): 223-244.
- [6] XIAO Tangfu, BOYLE D, GUHA J, et al. Groundwater-related thallium transfer processes and their impact on the ecosystem: southwest Guizhou Province, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(5): 675-691.
- [7] YANG Chunxia(杨春霞), CHEN Yongheng(陈永亨), PENG Ping'an(彭平安), et al. The migration and release behaviors of thallium in the sulfuric acid slag in the process of natural leaching[J]. *Research of Environmental Sciences* (环境科学研究), 2005, 18(2): 99-102.
- [8] BING Yongxin(邴永鑫), XU Zhencheng(许振成), GUO Qingwei(虢清伟), et al. Valence state transformation between Tl(I) and Tl(III) in UV-H₂O₂ system[J]. *Journal of Safety and Environment* (安全与环境学报), 2012, 12(2): 72-75.
- [9] CLEVEN R, FIKKERT L. Potentiometric stripping analysis of thallium in natural waters[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 289(2): 215-221.
- [10] ZHANG Hongying(张红英), CHEN Yongheng(陈永亨). A review of thallium pollution migration and transformation[J]. *Trace Elements Science* (广东微量元素科学), 2000, 7(10): 1-6.
- [11] XIAO Tangfu(肖唐付), CHEN Jing'an(陈敬安), YANG Xiugun(杨秀群). Hydrogeochemistry of thallium and its environmental impacts[J]. *Geology-Geochemistry* (地球与环境), 2004, 32(1): 28-34.
- [12] ZHANG Zhong(张忠), ZHANG Baogui(张宝贵), LONG Jiangping(龙江平), et al. Research on thallium pollution in the process of deposit exploitation in China[J]. *Science in China: Ser. D* (中国科学:D 辑), 1997, 27(4): 331-336.
- [13] TWINING B S, TWISS M R, NICHOLAS S F. Oxidation of thallium by freshwater plankton communities[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 37(12): 2720-2726.
- [14] WALLWORK-BARBER M K, LYALL K, FERENBAUGH R W. Thallium movement in a simple aquatic ecosystem[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 1985, 20(6): 701-720.
- [15] US EPA. *Water related fate of the 129 priority pollutants* [R]. Washington D. C: US EPA, 1979
- [16] The Council of the European Communities. Council directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community[J]. *Official Journal of the European Communities*, 1976, L129: 23-29
- [17] THOMAS O, JEWELLYN L. Thallium[J]. *Ceramic Bulletin*, 1990, 69(5): 885-886.
- [18] FRENGSTAD B, SKREDE M, BANKS D, et al. The chemistry of Norwegian groundwaters: III. The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analysed by ICP-MS techniques [J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 246(1): 21-40
- [19] GB 3838—2002 *Environmental quality standard for surface water* (地表水环境质量标准) [S].

- [20] DENG Hongmei(邓红梅), CHEN Yongheng(陈永亨). Thallium pollution and its ecological effect in water[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2008, 27(3): 363-367.
- [21] KOOIJMAN S. A safety factor for LC50 values allowing for differences in sensitivity among species[J]. *Water Research*, 1987, 21(3): 269-276
- [22] HUNT J, BIRCH G, WARNE M S. Site-specific probabilistic ecological risk assessment of a volatile chlorinated hydrocarbon-contaminated tidal estuary[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(5): 1172-1181.
- [23] POSTHUMA L, SUTER II G W, TRAAS T P. *Species sensitivity distributions in ecotoxicology* [M]. Boca Raton: Lewis Publisher, 2002.
- [24] 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(1/2/3/4/5/6/7/8/9/10/11/12): 192-202
- [25] VAN STRAALEN 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.
- [26] DUBOUDIN C, CIFFROY P, MAGAUD H. Acute-to-chronic species sensitivity distribution extrapolation[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(7): 1774-1785
- [27] STEPHAN C E, MOUNT D I, HANSEN D J, et al. *Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses*, PB- 85- 227049[R]. Washington D C: US EPA, 1985
- [28] Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). *A protocol for the derivation of water quality guidelines for the protection of aquatic life* [R]. Winnipeg, Manitoba: Canadian Council of Ministers of the Environment, 2007.
- [29] WU Fengchang(吴丰昌), MENG Wei(孟伟), CAO Yujing(曹宇静), et al. Derivation of aquatic life water quality criteria for Cadmium in freshwater in China[J]. *Research of Environmental Sciences (环境科学研究)*, 2011, 24(2): 172-184.
- [30] WANG Yin(王印), WANG Jinjun(王军军), QIN Ning(秦宁), et al. Assessing ecological risks of DDT and lindane to freshwater organisms by species sensitivity distributions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2009, 29(11): 2407-2414.
- [31] HOSE G C, BRINK P J. Confirming the species-sensitivity distribution concept for endosulfan using laboratory, mesocosm, and field data[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 47(4), 511-520.
- [32] KONG Danli(孔丹莉), DING Yuanlin(丁元林). Non-parametric bootstrap method for validation stabilities of parameters of statistical model[J]. *Journal of Mathematical Medicine (数理医药学杂志)*, 2006, 19(3): 232-233
- [33] MENG Wei(孟伟), WU Fengchang(吴丰昌). *Introduction to theory and methodology of water quality criteria* (水质基准的理论与方法学导论) [M]. Beijing: Science Press, 2010: 24-65.
- [34] SOLOMON K R, SIBLE Y P. New concepts in ecological risk assessment: where do we go from here? [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44(4): 279-285

Assessing ecological risk of sudden thallium pollution accident to freshwater organisms by species sensitivity distributions

WANG Jun-neng^{1,2,3}, HU Xiang-bang^{1,2,3}, LI Yu-xuan⁴,
XU Zhen-cheng²

(1 Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2 South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou 510655, China; 3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4 Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology, China National Analytical Center, Guangzhou 510070, China)

Abstract: Species sensitivity distributions (SSD) method was used to assess the ecological risk of Tl (Thallium) to freshwater organisms. The hazardous concentrations for 5% of the species (HC₅) were calculated, and the difference and character of hazardous concentrations of Tl to different species was analyzed. The acute ecological risks of Tl and the sensitivity of different freshwater species were assessed during sudden Tl pollution accident in the Beijiang River in 2010. The results showed that different organisms have different tolerance range of Tl which can be arranged in the order of algae < vertebrates < invertebrates. It may be associated with the species biodiversity. The wider tolerance range of Tl indicated that the increasing trend of ecological risk would slow down when the concentration of Tl increased. The HC₅ to all species from low to high was in the order of algae < invertebrates < vertebrates. The lower HC₅ is, the higher ecological risk of Tl to species is. Algae was the most sensitive species among the selected freshwater species with the HC₅ of 113 μg/L. Meanwhile, the HC₅ to all of the freshwater species rose up to 210 μg/L. The potential affected fraction (PAF) reflected the damage degree. When the concentration of Tl was less than 100 μg/L, the value of PAF was close to zero. When the value increased to 100 μg/L, algae and invertebrates began to be affected. When it went up to 1 000 μg/L, 28% of crustaceans and 15% of all freshwater species was impacted, respectively. Using the peak concentration of Tl in high-concentration zone, the acute ecological risk of sudden Tl pollution accident in the Beijiang River was found to be very low (PAF was close to 0).

Key words: environmental toxicology; thallium pollution; freshwater organisms; ecological risks; species sensitivity distributions (SSD); Beijiang River

CLC number: X171. 5; X820. 4

Document code: A

Article ID: 1009-6094(2012)06-0134-06