中国苯系物淡水水质基准推荐值的探讨

郑师梅¹, 周启星^{2*}, 杨凤霞², 李勇超³, 王元芳¹

1. 潍坊学院化学化工与环境工程学院, 潍坊 261061;

2. 南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室/天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071;

3. 湖南科技大学土木工程学院市政工程系, 湘潭 411201

* 通讯作者, E-mail: zhouqx@nankai.edu.cn

收稿日期: 2016-12-23; 接受日期: 2017-06-20; 网络版发表日期: 2017-11-14

国家自然科学基金项目(批准号: 31400443)和教育部创新团队项目(批准号: IRT 13024)资助

摘要 本研究收集和筛选了淡水水生生物的苯系物(包括苯、甲苯、乙苯和二甲苯)的急性和慢性毒性数据, 利用毒性百分数排序法(TPR)和物种敏感度分布法(SSD)推算了保护中国淡水生态系统水生生物的4种苯系物水质基准推荐值, 并讨论了开展混合物联合基准值研究的重要性. TPR法推导得到的苯、甲苯、乙苯和二甲苯的急性基准值分别为3.57、2.01、1.03和1.24 mg L⁻¹, 慢性基准值分别为0.713、0.633、0.157和0.229 mg L⁻¹. SSD法利用评估模型 E_rX 2.0、BurliOZ 2.0和SSD Generator V1开展研究, 推算得到的苯、甲苯、乙苯和二甲苯急性基准值分别为3.03、2.82、1.56和1.49 mg L⁻¹, 4.25、2.90、0.850和1.55 mg L⁻¹, 以及2.93、2.82、1.49和1.47 mg L⁻¹; 慢性基准值分别为0.303、0.067、0.270和0.400 mg L⁻¹, 0.425、0.085、0.500和0.495 mg L⁻¹, 以及0.293、0.057、0.250和0.400 mg L⁻¹. 不同方法推导的结果存在差异, 但是基本上都是在同一数量级内. 该研究结果与中国标准和国外基准值进行了对比, 可为中国苯系物水质标准的制修订和环境管理提供科学依据与支撑.

关键词 苯系物, 水质基准, 毒性百分数排序法, 物种敏感度分布法

1 引言

苯、甲苯、乙苯和二甲苯的3种同分异构体统称为苯系物(BTEX), 是挥发性单芳香烃, 是石油及其副产品汽油、柴油燃料的主要组成成分, 并作为杀虫剂、药物、塑料合成纤维和油漆的原材料和溶剂广泛运用于商业和工业领域(Applegate等, 1998; Phelps和Young, 1998). 这些苯系物均具有毒性, 其中, 苯的毒性最强, 具有“三致作用”(致癌、致畸和致突变), 可经呼吸道吸入和皮肤吸收, 若长期暴露会影响造血机

能及神经系统, 并导致造血器官的病变, 如贫血症和白血病(美国毒物与疾病登记署(ATSDR), 2007a). 甲苯、乙苯和二甲苯均属于低毒类化学品, 具有致突变和致畸作用, 可经呼吸道及皮肤侵入机体, 甲苯最终进入肾脏、肺和大脑, 主要影响人体的大脑和神经系统(ATSDR, 2000), 乙苯会导致肝脏或肾脏的功能障碍, 并对泌尿系统及骨骼发育产生损害(ATSDR, 2007b), 短时间或长期暴露于高浓度二甲苯会对中枢神经系统产生影响(ATSDR, 2007c).

BTEX在化工产业的广泛使用, 导致其经常在环

中文引用格式: 郑师梅, 周启星, 杨凤霞, 李勇超, 王元芳. 2017. 中国苯系物淡水水质基准推荐值的探讨. 中国科学: 地球科学, 47: 1493–1508, doi: 10.1360/N072016-00176
英文引用格式: Zheng S M, Zhou Q X, Yang F X, Li Y C, Wang Y F. 2017. Discussion on the recommended value of the water quality of Chinese benzene system (in Chinese). Scientia Sinica Terrae, 47: 1493–1508, doi: 10.1360/N072016-00176

境中被检测到,是水体污染物中被报道最频繁的烃类污染物(Buikema和Hendricks, 1980; Farhadian等, 2007). BTEX进入水环境主要是通过石油泄露、化工废水排泄和大气沉降等途径. 石油、汽油、柴油和民用燃油等通过储油罐、输油管线和油轮因意外或错误操作导致的泄露或溢出,会使大量BTEX进入水环境,进而使BTEX成为一种全球性水体污染物,例如,2010年7月大连中石油输油管线爆炸(韩世奇, 2010),同年美国墨西哥湾石油钻井平台爆炸(Mitsch, 2010). 石油化工、农药、有机化工和炼焦化工等行业的排放废水是地表水和地下水有机污染物的重要来源(丁克强等, 2000; Mater等, 2006). 美国城市和乡村的地下水均受到BTEX污染(Kastner等, 2000),丹麦的地下水中最常见的有机污染组分中,甲苯、二甲苯和苯分别占18.7%、10.9%和8.8%(Juhler和Felding, 2003). 工业废气排放、汽车尾气和化石燃料燃烧等方式进入大气的苯系物经干湿沉降作用,也会污染水环境. 中国水体苯系物的污染情况也是堪忧,长江、珠江、海河、黄河、淮河等各大水体的水质监测表明均有苯系物的检出(李东等, 2002; 王子健等, 2002; 王宏等, 2003a; 姜福欣, 2006; 李炳华等, 2006; 韩方岸等, 2009). 由于中国石油资源的西气东输工程,导致石油管线遍布全国各地,石油及其加工品的传输、存储设备布及东西南北. 同时工业布局不合理,许多城市的石化产业分布在沿江沿河一带,如松花江流域的大庆油田、辽河流域的辽河油田、黄河流域的胜利油田和中原油田等,由此引发的废水排放及意外泄露事故等,对周围的水环境存在很高的污染风险. 2005年吉化双苯厂爆炸事件造成松花江水体中苯浓度曾超标108倍(约为 $1080\mu\text{g L}^{-1}$, 李玉爽等, 2012),同时造成地下水环境中苯系物超标的现象.

BTEX因其难以降解、挥发性强和迁移能力强等特性,进入环境后会造成二次污染等问题,进而对生态系统和人体健康带来危害. 1976年美国环境保护局(USEPA)提出的129种“优先污染物”中包括苯、甲苯和乙苯(赵振华, 1981),中国也将苯、甲苯、乙苯和二甲苯列入中国水中优先控制污染物的“黑名单”(周文敏等, 1990). 很多国家和国际组织都对BTEX在水体中的含量限值有所规定(表1). 中国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)规定了BTEX在集中式生活饮用水地表水源中的限值,显然BTEX已经成为衡量中国水体质量的重要指标之一. 与世界各国标准相比,中国标准中甲苯、乙苯和二甲苯的限值均低于美国,但对于致癌性最强的苯的限值却高于美国、欧盟和澳大利亚. 同时发现,中国地表水的BTEX质量标准与世界卫生组织(WHO)的饮用水标准完全一致. WHO颁布的饮用水质量标准已被各个国家作为管理和制定水质标准的基础而广泛采用,这种借鉴对中国环境保护能起到一定的作用,但是完全照搬是对中国生态系统特性和具体国情的漠视,会降低中国水质标准的科学性,可能导致对中国生态系统的不适当保护,容易造成“欠保护”或者“过保护”的状况.

水质基准是制定水质标准、评价水质和进行水质管理不可或缺的科学依据和理论基础(金小伟等, 2014). 水生生物基准以水生态系统中的水生生物为保护目标,其最终目标是要维护水生态系统结构和功能的完整性以及生物的多样性(吴丰昌等, 2012). 不同的生态系统具有不同的生物区系,不同生物区系对污染物的敏感性存在差异,因此,借用国外的标准限值作为中国的标准以期保护中国的水生生物,不仅不能针对中国生物区系进行保护,而且保护目标也存在混淆,因此很难为中国生物系统提供应有的全面保护.

表1 某些国家和国际组织关于BTEX在饮用水和环境水体中的指导值(单位: $\mu\text{g L}^{-1}$)^{a)}

苯系物	中国	WHO	美国	澳大利亚和新西兰	澳大利亚	欧盟
	集中式生活饮用水地表水源	饮用水	饮用水	环境保护(99%)	饮用水	饮用水
苯	10	10	5	600	1	0.001
甲苯	700	700	1000	180	800	-
乙苯	300	300	700	50	300	-
二甲苯	500	500	10000	200	600	-
文献	国家环境保护总局, 2002	WHO, 2011	USEPA, 2003	ANZECC, 2000	NHMRC, 2004	EU, 2004

a) -表示缺失数学

所以, 为确保中国BTEX的水质标准的科学性与可靠性, 需针对中国生物区系特征和保护目标展开相应的水质基准研究, 以期环境监测和污染控制等标准或指标的制定和修订提供有力的理论和技术支撑. 发达国家拥有比较完善的水质基准理论研究方法和技术体系, 而中国该方面的研究工作基础极为薄弱, 还处在借鉴国外水质基准和摸索理论方法的阶段(Wu等, 2010; 解瑞丽, 2013). 近年来, 中国借鉴发达国家的水质基准技术方法探讨了适用于中国水域环境的水质基准方法, 也相继推导出了中国一些污染物的水质基准阈值, 包括重金属、有机物以及无机物等化学品(吴丰昌等, 2012; 冯承莲等, 2012; Wu等, 2013). 目前, 水质基准推导方法主要有毒性百分数排序法(toxicity percentile rank, TPR)、物种敏感度分布法(species sensitivity distribution, SSD)和评价因子法(assessment factor, AF)(李学峰, 2012; 严莎, 2012; 解瑞丽, 2013). 评价因子法未在科研的有效性上充分的验证其合理性(Chapman等, 1998; 严莎, 2012), 评价因子的选择主要是出于政策制定和风险管理的考虑, 而不是基于科学的依据(Chapman等, 1998), 因此, 本研究采用TPR和SSD两种理论方法进行中国淡水水生生物BTEX水质基准推荐值的探讨.

2 材料与方法

2.1 数据来源

苯系物对淡水水生生物的急性和慢性毒性数据来自USEPA的生态毒理学数据库ECOTOX(<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>)和公开发表的中英文论文等相关文献. 数据按照如下原则进行筛选: (1) 所选择的物种在中国境内有分布、栖息或较大范围内有养殖, 包括中国本土物种和已经在中国存在和广泛繁殖的引进物种; 所选物种要求基本覆盖中国的水生态系统, 代表不同的营养级、生物类群、营养类型和生命形式. (2) 毒性终点的选取: 动物或植物藻类的急性毒性终点主要包括 LC_{50} 和 EC_{50} ; 动物或者植物水生维管束植物的慢性毒性终点为无观察效应浓度(NOEC)和最低观察效应浓度(LOEC). (3) 当同一种受试生物具有不同暴露时间的相同终点的多组毒性值时, 在剔除异常值(与其他实验值相差一个数量级以上的值)之后, 采

用这些数据的几何均值, 即为物种平均急性值(species mean acute values, SMAVs)和物种平均慢性值(species mean chronic values, SMCVs), 分别作为该物种相应的急性和慢性毒性值(Wheeler等, 2002). 对于同属的生物, 采用SMAVs的几何均值作为该属的平均急性毒性值(genus mean acute values, GMAVs). (4) 针对同物种受试生物在不同生命阶段的相同毒性终点的多组毒性值, 采用相对敏感期的毒性数据. (5) 所选数据采用的实验方法要求要与标准实验方法一致(如经济合作与发展组织(OECD)、美国材料与实验协会(ASTM)等毒性试验方法或国家标准毒性测试方法等). 针对BTEX这类易挥发的污染物, 以流水式试验和分析检测BTEX实际暴露浓度的实验为宜, 但考虑到实验的可操作性和数据量积累过少, 本文也搜集了符合试验要求的半静止和静止试验的数据. (6) 由于二甲苯三种异构体的毒性差异不明显, 因此, 本研究采用“(总)二甲苯”进行该物质水质基准的研究, 将二甲苯的三种异构体的毒性数据整理到一起, 作为(总)二甲苯的毒性数据, 本文中的二甲苯是指总二甲苯.

2.2 苯系物淡水水质基准值的推导过程

2.2.1 TPR方法

TPR方法是由USEPA(1985)在“推导保护水生生物及其用途的数值型国家水质基准的技术指南”(简称“指南”)中提出, 要求受试生物至少来自3门8科. “指南”建立的是一种双值基准体系, 包括基准最大浓度(criteria maximum concentration, CMC)和基准连续浓度(criteria continuous concentration, CCC). CMC是最终急性值(final acute value, FAV)的一半, $CMC = FAV/2$, 主要考虑污染物的短期急性毒性效应; CCC为最终慢性值(final chronic value, FCV)、最终植物值(final plant value, FPV)和最终残留值(final residual value, FRV)中的最小值, 综合考虑污染物的长期慢性毒性效应、植物毒性和残留毒性.

(1) FAV的计算. FAV为污染物对生物GMAVs的累计概率0.05处对应的浓度阈值, 以保护95%的水生生物不受有害影响. FAV的计算主要依据如下步骤: ① 计算GMAVs, 将其由小到大排序, 按顺序对GMAVs设定级别 R , 从低到高由“1”到“ N ”, 其中 R 表示毒性数据在序列中的位置, N 表示所获得的毒性数据量; ② 计算

每个GMAV的累计概率 P 值, 计算公式为 $P=R/(N+1)$; ③选择累计概率最接近0.05的4个GMAVs值, 按式(1)~(4)计算FAV.

$$S^2 = \frac{\sum((\ln \text{GMAV})^2) - \left(\left(\sum(\ln \text{GMAV}) \right)^2 / 4 \right)}{\sum(P) - \left(\left(\sum(\sqrt{P}) \right)^2 / 4 \right)}. \quad (1)$$

$$L = \left(\sum(\ln \text{GMAV}) - S \left(\sum(\sqrt{P}) \right) \right) / 4. \quad (2)$$

$$A = S(\sqrt{0.05}) + L. \quad (3)$$

$$\text{FAV} = e^A. \quad (4)$$

(2) FCV的计算. 若能获得3门8科物种的慢性毒性数据, FCV也可采用FAV的计算方法推算, 但是对绝大多数污染物来说, 慢性试验毒理数据要少于急性毒理数据, 往往很难收集到能够覆盖一定种属范围生物的慢性毒性数据. 当慢性毒性数据不足时, FCV可用最终急慢性比率(final acute chronic ratio, FACR)法推导, 由公式 $\text{FCV} = \text{FAV} / \text{FACR}$ 获得, 其中, FACR为至少3种物种急慢性毒性比率(acute chronic ratios, ACR)的几何平均值, 要求最少有鱼类、无脊椎动物类和敏感淡水类生物中的一种. 若慢性数据量仍然不足以满足要求, 则采用USEPA(1986)、OECD(1992)和澳大利亚和新西兰(ANZECC和ARMCANZ, 2002)推荐使用的评价因子10作为FACR的默认值.

(3) FPV的计算. 根据“指南”, 以水生植物毒性试验结果中的最小值作为最终植物值FPV, 通常是藻类的急性毒性试验或者水生维管束植物的慢性毒性试验得出的结果.

(4) FRV的计算. 计算FRV需要获得该物质的最大允许组织浓度(MPTC, mg kg^{-1} , 它是有关部门对鱼油、鱼类和贝类的可食用部分的管理水平)和生物富集系数(BCF, L kg^{-1} , 通常采用获得数据中的最大值), 然后按式 $\text{FRV} = \text{MPTC} / \text{BCF}$ 计算.

2.2.2 SSD方法

SSD方法是基于“不同物种对同一污染物具有不同敏感性”理论而提出的, 并假定整个生态系统中随机选取的物种对某种污染物的毒性数据符合一定的概率分布(Newman等, 2000). 它是利用已知的毒性数

据来拟合物种的敏感度分布曲线, 进而外推获得基准值, 这个推导过程受毒性数据的质量、种类的组成和外推方法的影响(Chapman等, 1998; Posthuma等, 2001). 用于进行SSD分析的函数模型有很多, 如逻辑斯蒂(log-logistic)、对数正态分布(log-normal)、褒帕兹(Gompertz)、指数函数和威布尔分布(Weibull)等. 到目前为止, 还未发现一个特定的分布模型适应于所有毒性数据集的拟合. 发达国家针对数据拟合模型开发了相应的SSD模型软件. 荷兰公共健康与环境研究所(RIVM)开发了E_{TX} 2.0风险评估软件, 模型主要为对数正态分布, 为欧盟等地区的官方风险评估软件. 澳大利亚和新西兰开发了BurrliOZ 2.0软件, 模型主要是BurrType III模型, 由澳大利亚联邦科学和工业研究组织(CSIRO)提供, 为澳大利亚和新西兰的官方评估软件. 此外, USEPA还开发了SSD Generator V1软件, 利用的是log-probit模型, 但是美国的数值型基准值主要还是应用“指南”中的TPR方法进行推导.

本研究采用以上3种SSD模型软件计算BTEX的淡水水质基准, 由BTEX的SMAVs和SMCVs数据获得急性和慢性毒性的5%分位数值(即急性毒性和慢性毒性的HC₅), 从而得出 $\text{CMC} = \text{HC}_5(\text{急性})/2$ 和 $\text{CCC} = \text{HC}_5(\text{慢性})/2$. 但在通常状况下, 慢性毒性数据不足以构建物种敏感度分布曲线, 需借助评价因子对急性数据加以修正, 按照如下式(5)推导基准连续浓度:

$$\text{基准连续浓度} = \text{HC}_5(\text{急性}) / AF, \quad (5)$$

式中, AF 为评价因子, 无量纲; 有时也认为是FACR, 即所获各物种ACR的几何均值. 若慢性数据量仍然不足以满足要求, 则采用评价因子10作为ACR的默认值(USEPA, 1986; OECD, 1992; ANZECC和ARMCANZ, 2002).

同时, 对3种SSD模型的结果进行拟合优度检验(TenBrook等, 2010), 对不同SSD模型的拟合效果进行比较, 计算结果越小, 拟合效果越好. 拟合优度计算如式(6):

$$\frac{\sum_n (X_R - E(X_R))^2}{\sum_n (X_R - \bar{X}_R)^2}, \quad (6)$$

式中, n 为数据量; X_R 为排序为 R 时的SMAV或SMCV值; $E(X_R)$ 为排序为 R 时SSD模型的预测值; $\bar{X}_R$ 为SMAVs或者SMCVs的平均值.

3 结果

3.1 苯系物毒性数据

收集筛选后得到4种苯系物的急性和慢性毒性数据数量见表2(表中各个种类的数目是SSD方法的SMAVs数量), 涵盖浮游植物类、水生植物、鱼类、昆虫类、软体类、环节类、甲壳类和轮虫类8大类, 组成结构合理, 符合TPR方法的3门8科的要求.

3.2 TPR方法推导结果

3.2.1 CMC的计算结果

苯系物4个累积概率接近0.05的GMAVs列于表3中, 根据式(1)~(4)的计算方法, 将表3中最敏感的4种生物的相关数据代入, 得到苯、甲苯、乙苯和二甲苯的FAV, 进而得到CMC值. 苯系物的FAV值和CMC值列于表6中.

表2 苯系物毒性数据统计数^{a)}

苯系物	TPR的属种数	SSD的物种数	鱼类	昆虫类	软体类	环节类	甲壳类	轮虫类	水生植物	浮游植物类
苯	急性	30	50	20	5	2	3	14	-	6
	慢性	1	1	-	-	-	-	1	-	-
甲苯	急性	22	25	12	1	1	1	6	1	3
	慢性	9	11	6	-	-	1	2	-	2
乙苯	急性	21	31	15	1	1	1	6	1	6
	慢性	6	11	4	-	-	1	1	-	3
二甲苯	急性	16	28	10	1	1	1	8	1	6
	慢性	7	10	5	-	-	1	1	-	1

a) -表示缺失数据

表3 苯系物累积概率接近0.05的4个GMAVs和累积概率 P 值^{a)}

苯系物	排列Rank	属	GMAV(mg L ⁻¹)	$P=R/(N+1)$
苯	1	青蟹属	5.56	0.0323
	2	鲑属	9.59	0.0645
	3	异痣螳属	10.00	0.0968
	4	大麻哈鱼属	11.58	0.129
甲苯	1	网纹蚤属	3.78	0.0435
	2	大麻哈鱼属	5.46	0.0870
	3	臂尾轮属	9.7	0.1304
	4	米虾属	10.00	0.1739
乙苯	1	米虾属	2	0.0455
	2	臂尾轮属	2.6	0.0909
	3	网纹蚤属	3.39	0.1364
	4	鲑属	4.07	0.1818
二甲苯	1	臂尾轮属	3	0.0588
	2	米虾属	4.3	0.1176
	3	环棱螺属	8.9	0.1765
	4	新米虾属	11.27	0.2353

a) R 是毒性数据在序列中的位置, N 是所获得的毒性数据量

表 4 苯系物的最终急性慢性比率(FACR)

最终急性-慢性比(FACR)	物种	急性毒性值 (mg L ⁻¹)	慢性毒性值 (mg L ⁻¹)	急性-慢性比 (ACR)	文献
苯: 6	模糊网纹溞 <i>Ceriodaphnia dubia</i>	17.82	2.97	6	Niederlehner等, 1998
	模糊网纹溞 <i>Ceriodaphnia dubia</i>	3.78	0.74	5.11	Niederlehner等, 1998
	大麻哈鱼 <i>Oncorhynchus kisutch</i>	5.46	1.98	2.76	Moles, 1981; European Commission-Joint Research Centre Institute for Health and Consumer Protection European Chemicals Bureau, 2003
	大型溞 <i>Daphnia magna</i>	17.76	4.67	3.8	中国医学科学院卫生研究所环境卫生研究室, 1974a; Bobra等, 1983; Liu等, 1983; Hermens等, 1985; Galassi等, 1988
甲苯: 6.35	泥鳅 <i>Misgurnus anguillicaudatus</i>	149.7	5	29.94	严莎, 2012
	鲤鱼 <i>Cyprinus carpio</i>	58.61	5.8	10	解瑞丽, 2013
	斑马鱼 <i>Danio rerio</i>	35.98	7.75	4.64	范亚维, 2009; 范亚维和周启星, 2009; 李学峰, 2012
	鲫鱼 <i>Carassius auratus</i>	35.37	9.91	3.57	Brenniman等, 1976; 范亚维, 2009
	霍普水丝蚓 <i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	170.4	17.04	10	范亚维等, 2009; 范亚维, 2009
	模糊网纹溞 <i>Ceriodaphnia dubia</i>	3.39	0.96	3.53	Niederlehner等, 1998
	斑马鱼 <i>Danio rerio</i>	10.42	3.13	3.33	范亚维, 2009; 范亚维和周启星, 2009; 李学峰, 2012
乙苯: 6.53	鲤鱼 <i>Cyprinus carpio</i>	42.98	4.06	10.59	解瑞丽, 2013
	鲫鱼 <i>Carassius auratus</i>	54.86	4.24	12.94	中国医学科学院卫生研究所环境卫生研究室, 1974b; 范亚维, 2009
	霍普水丝蚓 <i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	38.8	7.76	5	范亚维, 2009; 范亚维等, 2009
	泥鳅 <i>Misgurnus anguillicaudatus</i>	95.9	10.00	9.59	严莎, 2012
	斑马鱼 <i>Danio rerio</i>	12.09	3.48	3.47	范亚维, 2009; 范亚维和周启星, 2009; 李学峰, 2012
	鲤鱼 <i>Cyprinus carpio</i>	48.25	4.93	9.79	解瑞丽, 2013
	鲫鱼 <i>Carassius auratus</i>	36.7	5.74	6.39	中国医学科学院卫生研究所环境卫生研究室, 1974b; Brenniman等, 1976; 范亚维, 2009
二甲苯: 5.42	霍普水丝蚓 <i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	69.9	14.38	4.86	范亚维等, 2009; 范亚维, 2009
	泥鳅 <i>Misgurnus anguillicaudatus</i>	89	20	4.45	严莎, 2012

表 5 苯系物的植物毒性数据^{a)}

苯系物	物种	实验条件, 指标, 毒性浓度(mg L ⁻¹)	文献
苯	近头状伪蹄形藻	CS, GI, 72-h EC ₅₀ =28(EC)	TNO, 2000
	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	CS, GI, 72-h EC ₅₀ =29(EC)	Galassi等, 1988
	斜生栅藻	CS, DO (溶解氧), 48-h EC ₅₀ =20.9(NC)	Hsieh等, 2006
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	CS, 96-h EC ₅₀ =532(NC)	王宏等, 2003b
	圆头栅藻	96-h EC ₅₀ =1360(NC)	Geyer等, 1985
	<i>Scenedesmus abundans</i>		
	镰形纤维藻	CS, ¹⁴ C-碳酸盐吸收的抑制, 4-h EC ₅₀ =310(NC)	Wong等, 1984
	<i>Ankistrodesmus falcatus</i>		
	小球藻	CS, ¹⁴ CO ₂ 吸收的抑制, 3-h EC ₅₀ =312.5(NC)	
	<i>Chlorella vulgaris</i>		Hutchinson等, 1980
甲苯	衣藻	CS, ¹⁴ CO ₂ 吸收的抑制, 3-h EC ₅₀ = 461(NC)	
	<i>Chlamydomonas angulosa</i>		
	近头状伪蹄形藻	72-h EC ₅₀ =29(NC)	解瑞丽, 2013
	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	CS, GI, 72-h EC ₅₀ =12.5(EC)	Galassi等, 1988
	小球藻	CS, DO (溶解氧), 48-h EC ₅₀ =22.2(NC)	Hsieh等, 2006
	<i>Chlorella vulgaris</i>	72-h EC ₅₀ =84.19(NC)	解瑞丽, 2013
	斜生栅藻	半静态(24h更换), 96-h EC ₅₀ =124(NC)	王宏等, 2003b
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	半静态(12h更换), 7-d LOEC=5(NC)	
	千屈菜	半静态(12h更换), 7-d LOEC=7.3(NC)	严莎, 2012
	<i>LythriSalicariae</i>	半静态(12h更换), 7-d LOEC=10(NC)	
乙苯	黑藻		
	<i>Hydrilla verticillata</i>		
	水芹		
	<i>Oenanthe javanica</i>		
	近头状伪蹄形藻	GR, 96-h EC ₅₀ =3.6(EC)	Boeri, 1987
	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	CS, GR, 72-h EC ₅₀ =4.6 (EC)	Galassi等, 1988
	四尾栅藻	CS, GI, 静态, 96-h EC ₅₀ =3.6(EC), 7-d NOEC(繁殖)=1(EC)	Masten等, 1994
	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	CS, GI, 静态, 8-d EC ₅₀ =4.8(EC)	Herman等, 1991
	斜生栅藻	8-d LOEC=160	Sloan, 1993
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	半静态(24h更换), 96-h EC ₅₀ =43.9(NC)	王宏等, 2003b
二甲苯	衣藻	IP, 静态, 3-h EC ₅₀ =50.98(NC)	Hutchinson等, 1980
	<i>Chlamydomonas angulosa</i>		
	铜绿微囊藻	CS, GI, 96-h EC ₅₀ =61.36(NC)	解瑞丽, 2013
	<i>Microcystis aeruginosa</i>	静态, GR, 8-d LOEC=33(NC)	Bringmann和Kuhn, 1978
	小球藻	IP, 静态, 3-h EC ₅₀ =62.66(NC)	Hutchinson等, 1980
	<i>Chlorella vulgaris</i>	CS, GI, 72-h EC ₅₀ =64.12(NC)	解瑞丽, 2013
	黑藻		
	<i>Hydrilla verticillata</i>	半静态(12h更换), IP, 7-d LOEC=1.15(NC)	
	水芹		严莎, 2012
	<i>Oenanthe javanica</i>	半静态(12h更换), IP, 7-d LOEC=5.00(NC)	
二甲苯	小球藻		
	<i>Chlorella vulgari</i>	CS, GI, 72-h EC ₅₀ =65.41(NC)	解瑞丽, 2013
	近头状伪蹄形藻	GI, 14-d EC ₅₀ =72(NC)	Gaur, 1988
	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	GI, 72-h EC ₅₀ =3.2(EC)	Galassi等, 1988
	铜绿微囊藻	GI, 73-h EC ₅₀ =4.36(EC)	Di Marzio和Saenz, 2006
	<i>Microcystis aeruginosa</i>	GR, 静态, 72-h EC ₁₀ =21.1(NC)	解瑞丽, 2013
	四尾栅藻		
	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	GI, 96-h EC ₅₀ =7.43(EC)	Di Marzio和Saenz, 2006
	斜生栅藻		
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	半静态(24h更换), 96-h EC ₅₀ =18.3(NC)	王宏等, 2003b
二甲苯	小球藻	IP, 3-h EC ₅₀ =105.10(NC)	Hutchinson等, 1980
	<i>Chlorella vulgaris</i>	GR, 静态, 72-h EC ₅₀ =65.41(NC)	解瑞丽, 2013
	衣藻		
	<i>Chlamydomonas sp.</i>	IP, 3-h EC ₅₀ =45.70(NC)	Hutchinson等, 1980
	黑藻		
	<i>Hydrilla verticillata</i>	半静态(12h更换), IP, 7-d LOEC=2.36(NC)	
	水芹		严莎, 2012
	<i>Oenanthe javanica</i>	半静态(12h更换), IP, 7-d LOEC=5.00(NC)	

a) CS: closed system, 封闭系统; GI: growth inhibition, 生长抑制; EC: effective concentration, 有效浓度; NC: nominal concentration, 名义浓度; GR: growth rate, 生长速率; IP: inhibition of photosynthesis, 抑制光合作用

表6 TPR方法推导的苯系物水质基准值(单位: mg L^{-1})

苯系物	FAV	CMC	FCV	FPV	CCC
苯	7.13	3.57	0.713	28.0	0.713
甲苯	4.02	2.01	0.633	12.5	0.633
乙苯	2.05	1.03	0.157	1.00	0.157
二甲苯	2.48	1.24	0.229	3.20	0.229

3.2.2 CCC的计算结果

(1) FCV. 由于苯系物慢性数据目前还不充足, 不符合TPR方法的毒性数据要求, 因此采用FACR法推导最终慢性值, 苯系物的各个物种的ACR和FACR值见表4. 由于只收集到一种物种的苯慢性毒性值(表4), 不符合应用FACR法的条件, 因此应用评价因子10推导苯的FCV. 推导出来的苯系物FCV值结果见表6.

(2) FPV. 筛选得到的苯系物植物毒性数据如表5所示. FPV是植物毒性试验结果中的最小值, 筛选原则是优先选择具有有效浓度(EC)的实验结果, 若无符合要求的有效浓度实验结果, 再选择名义浓度(NC)的实验结果. 筛选的FPV分别为以下几种: 苯选择近头状伪蹄形藻(*Pseudokirchneriella subcapitata*)的72-h $\text{EC}_{50}=28\text{mg L}^{-1}$ (TNO 2000), 甲苯选择近头状伪蹄形藻的72-h $\text{EC}_{50}=12.5\text{mg L}^{-1}$ (Galassi等, 1988), 乙苯选择近头状伪蹄形藻的7-d NOEC(繁殖)= 1mg L^{-1} (Masten等, 1994), 二甲苯选择近头状伪蹄形藻的72-h $\text{EC}_{50}=3.2\text{mg L}^{-1}$ (Galassi等, 1988). 由表5筛选得到的苯系物FPV列于表6中.

(3) FRV. 目前关于苯系物在生物体内残留能力的研究较少. Korn等(1976)发现鱼对苯的吸收速度和净化速度都很快, 在回到清洁水体的第7天鱼体内监测不到苯的存在. Jones和Zabel(1996)研究发现甲苯在水生生物体内的生物富集水平较低, 当返回到清洁水体时, 水生生物对甲苯的净化速度很快. 虽然甲苯具有亲脂性, 但是Kester(2001)发现新陈代谢作用限制了其在生物体内的富集能力. OECD(2002)相关研究表明乙苯具有较低的生物富集能力, 实验测得乙苯的BCF在1.1~15的范围内, 认为乙苯不产生生物富集效应. Zheng等(2012)发现乙苯在腹足纲动物铜锈环棱螺体内具有较低的生物富集能力, BCF在2~53. 基于辛醇-水分配系数 $\log K_{ow}$, Yoshida等(1983)和Veith和Kosian(1983)的回归方程预测乙苯的BCFs分别约为118和91, 然而实际的

实验结果值未达到理论的富集水平. 研究发现由于水生生物的快速代谢和排泄, 二甲苯在水生生物体内的富集程度有限(Nunes和Benville, 1979; Ogata和Miyake, 1978). 很多研究表明, 有机物的生物累积能力与化合物的 $\log K_{ow}$ 密切相关, $\log K_{ow}$ 越大, 有机物的生物富集效应越显著(Oliver和Niimi, 1985), BTEX的 $\log K_{ow}$ 值在1.6~3.4, 处在较低的水平, 因此导致BTEX在生物体内的残留较小和较短的半衰期. 同时, 中国相关部门未制定4种苯系物在水产品中的标准限值. 综上考虑, 在推导BTEX水质基准的CCC值时不考虑FRV.

综上所述, 苯系物的CCC值取FCV值($\text{CCC}=\text{FCV}$), 见表6.

3.3 SSD推导结果

van Straalen和Denneman(1989)研究认为, 5个物种的毒性数据的数量足够用于SSD方法推导基准, 而7个不同物种的毒性数据是最为理想的. Wheeler等(2002)研究发现, 在10个数据点以上的情况下, SSD模型的拟合曲线和结果较稳定, 在10个数据点以下时, 推导结果会有较大的出入. 用参数统计方法推导基准时, 多数国家的纲领文件中规定的最少数据是需要5个样本的量(金小伟等, 2014). 由表2可知, 按照以上对SSD拟合数据量的要求, 除了苯的慢性毒性数据外, 4种苯系物的急性数据量和甲苯、乙苯和二甲苯的慢性数据量都符合进行SSD模型的拟合计算条件.

3种模型拟合的SSD曲线得到的 HC_5 值、 HC_5 的95%置信区间以及拟合优度结果见于表7中, 3种SSD模型拟合的苯系物急性和慢性的SSD曲线列于图1和2中.

由3种SSD模型拟合得到的 HC_5 值推导4种苯系物水质基准的 $\text{CMC}=(\text{HC}_5(\text{急性}))/2$ 和 $\text{CCC}=(\text{HC}_5(\text{慢性}))/2$ 值(表8), 其中苯的慢性基准值应用评价因子10推导, 由公式 $\text{CCC}=\text{HC}_5(\text{急性})/10$ 得到.

4 讨论

4.1 不同推导方法的比较

比较3种SSD模型推导的苯系物 HC_5 值发现, 相比于BurrlOZ, E_{TX} 2.0和SSD Generator V1的推导结果接近, 结果也偏保守, 而BurrlOZ软件推导结果与 E_{TX} 2.0

表 7 3种SSD模型软件拟合得到的苯系物急性和慢性HC₅值(单位: mg L⁻¹)^{a)}

苯系物		BurrlIOZ 2.0*	E _{TX} 2.0*	SSD Generator V1*	R ² (SSD Generator V1)
苯	急性 (N=50)	8.50 (6.40~12.7)	6.06 (3.28~9.88)	5.86 (3.51~9.76)	0.964
	拟合优度	33.1	0.319	0.331	
甲苯	急性 (N=25)	5.80 (2.80~11.2)	5.63 (2.89~9.08)	5.64 (4.50~7.08)	0.987
	拟合优度	0.428	0.119	0.119	
	慢性 (N=11)	0.170 (0.021~2.89)	0.134 (0.016~0.460)	0.114 (0.007~1.91)	0.648
	拟合优度	0.057	70.3	69.0	
乙苯	急性 (N=31)	1.70 (0.660~6.32)	3.12 (1.52~5.34)	2.98 (1.68~5.29)	0.947
	拟合优度	0.080	1.21	1.22	
	慢性 (N=11)	1.00 (0.620~3.06)	0.540 (0.110~1.39)	0.500 (0.160~1.51)	0.898
	拟合优度	0.223	0.265	0.264	
二甲苯	急性 (N=28)	3.10 (1.30~5.60)	2.98 (1.65~4.59)	2.94 (2.14~4.04)	0.972
	拟合优度	1.01	0.183	0.186	
	慢性 (N=10)	0.990 (0.530~2.83)	0.800 (0.240~1.57)	0.800 (0.500~1.28)	0.961
	拟合优度	0.117	0.058	0.062	

a) N为所获得的毒性数据量. *, 3种模型软件拟合得到的HC₅值和95%置信区间表 8 3种SSD模型推导出的苯系物CMC和CCC值(单位: mg L⁻¹)

苯系物		BurrlIOZ 2.0	E _{TX} 2.0	SSD Generator V1
苯	CMC	4.25	3.03	2.93
	CCC	0.425	0.303	0.293
甲苯	CMC	2.90	2.82	2.82
	CCC	0.085	0.067	0.057
乙苯	CMC	0.850	1.56	1.49
	CCC	0.500	0.270	0.250
二甲苯	CMC	1.55	1.49	1.47
	CCC	0.495	0.400	0.400

和SSD Generator V1的差异较大. 总体而言, 3种不同SSD模型推导的苯系物急性和慢性的HC₅值有差异, 但结果都在同一数量级内. 拟合优度检验结果表明, E_{TX} 2.0和SSD Generator V1具有相当的拟合效果水平, 而BurrlIOZ 2.0与E_{TX} 2.0和SSD Generator V1的拟合效果

差距较大. E_{TX} 2.0和SSD Generator V1的拟合效果优于BurrlIOZ的数量多, 似乎E_{TX} 2.0和SSD Generator V1模型的适用范围比BurrlIOZ模型更广, 但是并未发现选择合适模型的规律, 比如, 数据数量的多寡未表现出对于模型的选择有倾向性.

图1 基于苯、甲苯、乙苯和二甲苯的物种平均急性值(SMAVs)数据的SSD Generator V1、BurrlIOZ和 $E_TX2.0$ 模型的SSD拟合曲线

N 是所获得的毒性数据量

与SSD模型推导的急性 HC_5 值比较发现,TPR方法推导的甲苯和二甲苯的FAV值均偏低,而苯的FAV值高于 $E_TX2.0$ 和SSD Generator V1的推导值,低于BurrlIOZ的值,乙苯的FAV值高于BurrlIOZ的值,却低于 $E_TX2.0$ 和SSD Generator V1的值.与SSD模型推导的慢性CCC值比较发现,TPR方法推导的苯和甲苯的CCC均偏高,而乙苯和二甲苯的CCC均偏低.总体而言,TPR方法推导的苯系物急性和慢性基准值与3种不同SSD模型的推导值存在差异,但是差异基本上也都是在同一数量级内.

由GMAVs而非SMAVs计算FAV,TPR方法可以消除某些属中SMAV值过度充裕造成对某些属物种的过度关注而引起的基准偏差.由累积概率最接近0.05的4个GMAVs计算基准值,以避免因某一极低的GMAV而导致FAV过严,继而造成过保护.该方法的数据要求相

对较高,以保证基准值的有效性,但是对大多数污染物来说,毒性数据很难满足要求.模型BurrlIOZ 2.0、 $E_TX2.0$ 和SSD Generator V1在数据的要求上有所不同.BurrlIOZ要求输入的数据必须在3个以上,但是少于8个数据会被认为拟合结果的变数增大(张瀚文, 2014). $E_TX2.0$ 要求数据不能低于10个,若数据低于10个要用小样本模型方法(small sample method)进行推算(van Vlaardingen等, 2004).而SSD Generator V1要求数据不低于5个(van Leeuwen, 1990). $E_TX2.0$ 和SSD Generator V1会先计算数据是否呈正态分布,若不是正态分布,结果值的可信度会降低,但是会显示计算结果的范围.鉴于BurrlIOZ 2.0和 $E_TX2.0$ 都不能直接给出所采用模型的拟合度,因此,需要借助其他软件才能得到拟合度,而SSD Generator V1在计算的时候直接给出拟合度,能够给出模型拟合程度的直观评判.TPR方法仅

图2 基于甲苯、乙苯和二甲苯的物种平均慢性值(SMCV)数据的SSD Generator V1、BurrliOZ和 $E_7X2.0$ 模型的SSD拟合曲线
N是所获得的毒性数据量

使用了4个最敏感属的毒性数据推导基准值,而个别毒性数据存在与其他数据间差异较大的可能,所以可能会得出有偏颇的水质基准值。而SSD方法能充分利用所获得的数据,可以认为SSD法获得的基准值可能更为合理和更具有统计学意义。

4.2 与其他研究的结果比较

目前已有研究利用TPR、SSD和AF方法推导中国苯和二甲苯的淡水水质基准值,其中,SSD方法利用的主要是Sigmaplot、Origin等商业软件,借用其中的各种模型,由决定系数、残差平方和、 F 值和图像选用最佳拟合模型,但是还未有研究利用BurrliOZ 2.0、 $E_7X2.0$ 和SSD Generator V1模型进行推导。利用SSD方法,吴丰昌等(2012)使用校正决定系数 R^2 和残差平

方和判断模型的拟合优度,得到中国淡水生物苯急性毒性(数据量 $N=33$)的最佳拟合模型为GaussAmp,推导的急性 HC_5 值为 5.30mg L^{-1} ,CMC为 2.65mg L^{-1} 。李玉爽等(2012)利用Origin商业软件,拟合得到中国淡水生物苯急性毒性(数据量 $N=33$)的SSD模型为Logistic,推导的急性 HC_5 值为 6.18mg L^{-1} ,CMC为 3.09mg L^{-1} ,同时应用评价因子10,得到苯的CCC为 0.618mg L^{-1} 。比较发现,吴丰昌等(2012)用SSD方法推导的苯的急性 HC_5 值均低于本研究中的3种SSD模型推导的苯的急性 HC_5 值,李玉爽等(2012)得到的苯的急性 HC_5 值高于吴丰昌等(2012)、 $E_7X2.0$ 和SSD Generator V1推导的值,而低于BurrliOZ 2.0推导的值。刘婷婷等(2015)应用TPR方法推算得到中国淡水生物二甲苯(急性数据量 $N=24$)的FAV为 2.82mg L^{-1} ,CMC为 1.41mg L^{-1} ,再利用FACR法(慢性数据量 $N=4$)计算得出FCV为 0.570mg L^{-1} ,FPV为 4.17mg L^{-1} ,同时也未考虑FRV,得出二甲苯的 $CCC=FCV=0.570\text{mg L}^{-1}$ 。比较发现,刘婷婷等(2015)得到的二甲苯FAV和FCV均高于本研究TPR方法推导的相应值。综上比较发现,虽然不同方法推导出来的基准值未有数量级的差异,但是使用的模型不同,拟合出的曲线不同,得出的基准值也不尽相同。目前还未有一种适合所有毒性数据的模型,很难去界定模型的优劣。

4.3 与已有基准和现有标准的比较

将推导的慢性基准推荐值跟中国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)规定的BTEX在地表水中的限值比较发现,苯的标准均高于本研究和其他研究推荐的基准值,甲苯和二甲苯的标准均低于本研究和其他研究推荐的基准值,乙苯的标准高于BurrliOZ方法推导的基准值,而低于TPR、 $E_7X2.0$ 和SSD Generator V1推导的基准值。中国现行的苯系物地表水水质标准是基于人体健康效应的标准,与推导的水生生物水质基准推荐值之间存在明显的差异,因此,基于人体健康效应的水质标准不一定能够为水生生物提供有效的保护,中国需要制定真正能够保护水生生物的水质基准和水质标准。

本研究得出的苯系物淡水水质基准推荐值和国外推导的基准值在数值上存在一定差异(表9)。本研究得到的苯系物基准阈值低于美国设定的相应值,但高于其他国家制定的基准浓度阈值,并且不同国家苯系

表9 其他国家保护水生生物的苯系物淡水水质基准推荐值^{a)}

国家	项目	苯	甲苯	乙苯	二甲苯 (总)	邻二甲 苯	间二甲苯	对二甲苯	文献
澳大利亚和 新西兰	触发值TV	950				350		200	ANZECC, 2000
加拿大			0.5(慢性)	90	30(慢性)				CCME, 2003, 2007a, 2007b
EU		80(PNEC)		100					EU, 2006, 2007
美国	CMC	5300	17500	32000					USEPA, 1980a, 1980b, 1980c
荷兰	MPC		74		2.44	2.44	4.1	2.6	Vos和Bodar, 2008; van Leeuwen, 2009
	MAC _{eco}		550		24.4	24.4	41	26	
	SRC _{eco}		5700		922	700	1000	749	

a) MPC表示最大允许浓度(maximum permissible concentration), MAC_{eco}表示生态系统最大可接受浓度(maximum acceptable concentration for ecosystems), SRC_{eco}表示对生态系统有严重风险的浓度(serious risk concentration for ecosystems), PNEC表示预测无效应浓度(predicted no-effect concentration). 单位: $\mu\text{g L}^{-1}$

物的基准浓度阈值之间也有较大的差别, 这种差异主要来自于不同国家水环境特征和生物区系特征存在的差异, 这再一次证明中国照搬国外标准的做法是不合适的, 是对中国生态系统的漠视, 所以, 应当以中国生物区系生物的毒理学数据为基础进行基准推算. 同时, 不同国家在推导基准值的时候使用的方法不尽相同, 亦会导致基准值的差异, 因此在中国还未建立自主的基准推导方法和体系之前, 应该博取发达国家和国际组织的基准方法体系的科学合理之处, 为中国基准体系的建立提供理论和技术支撑.

5 联合基准值

目前所有的水质目标只是应用在单个物质或者条件下, 尽管关于一些可能的相互作用的信息通常见于报道中. 但是, 普遍认为污染物很少单一发生, 因此单一物质的水质基准需要制定的更加严格来允许毒物联合作用发生的可能性. 研究发现, 即使在单个化合物的浓度水平不高于水质标准或者NOEC水平的情况下, 化合物的混合物依然能表现出令人担忧的联合作用(Backhaus等, 2000; Silva等, 2002; Faust等, 2003; Chèvre等, 2006), Baas和Kooijman(2010)发现在满足荷兰单一一污染物水质基准最大允许浓度(MPC)以内, 多种污染物的联合毒性作用已经造成地表水中大型溞种群趋向灭绝. 为了保护生态系统, 有些作者讨论了在水质基准的建设中把化学品混合物的水质目标考

虑进来的必要性(Calamari和Vighi, 1992; Backhaus等, 2003; Reiley等, 2003; Chèvre等, 2006). 目前在其他国家和组织的水质基准体系中, 还未引入化学品联合水质基准这个概念, 仅仅加拿大提议制定杀虫剂混合物的水质基准和除草剂混合物的急性水质基准(Chèvre等, 2006). 相对于单一基准, 化学品联合基准的确定面临着更多的不确定性, 太多因素都可能会影响到化学品之间的联合作用, 比如, 混合比例、暴露时间、环境因子或者暴露生物等均会对化学品的联合作用类型产生影响, 导致最终很难去界定化学品混合物之间联合作用的问题, 而且实验模拟条件通常与实际环境复合暴露状况差别较大, 导致获得的实验结果不确定性较大、可靠性较低, 实际的可应用性不高. 因此, 制定一个放之而皆准的联合基准值比单一基准需要考虑的问题要复杂的多.

Calamari和Vighi(1992)和Mount等(2003)指出在环境中的混合物, 拮抗或者协同作用的情况比较少见, 相加作用的假设适合化学品混合物的大部分情况. 通常认为相加作用有两种作用模型, 一种为浓度相加模型, 指化学物质以相同的作用方式作用于受体, 但是相互之间无影响, 另一种是独立作用模型, 指化学物质以不同的作用方式作用于受体, 同时相互之间亦无影响. 通常, 在环境中BTEX的2种、3种或者4种同时存在, 在一些研究中已经发现BTEX对暴露生物表现出了联合毒性. Berry等(1978)研究显示埃及伊蚊(*Aedes Aegypti*)的幼虫暴露在苯、甲苯或二甲苯下未导致呼吸模式的

改变,但是3种物质的混合物却导致其幼虫的呼吸发生了改变.这4种苯系物具有极其相似的化学结构与物理化学性质,具有相似的毒性作用方式,其毒性作用机理均为非极性麻醉型(Blum和Speece, 1990; Niederlehner等, 1998),且都作用于生物细胞膜(Li和Goel, 2012). Li等(2013)发现甲苯、乙苯和二甲苯的联合毒性类型为浓度相加作用.因此, BTEX联合基准的研究具有重要的理论价值和应用价值,为基准的制定提供理论支撑,有助于消除BTEX混合物对水生生物的不良影响,从而使得生态系统得到全面应有的保护.李学峰(2012)提出了基准联合浓度(Criteria Joint Concentration, CJC)的概念,通过评价因子法对甲苯、乙苯和二甲苯的CJC限值进行了研究,求得甲苯、乙苯和二甲苯混合物的最终急性联合毒性值为 22.6mg L^{-1} ,采用评价因子5推导CJC阈值为 4.53mg L^{-1} .目前联合基准还未有理论支撑,且缺乏用于推导联合基准的联合毒性数据,混合物的毒性研究还未到基准推导的阶段,因此混合物的联合基准还有很长的路要走,需要得到重视.

6 结论

由毒性百分数排序法和物种敏感度分布法的3种推导模型(BurriOZ、*E_rX* 2.0和SSD Generator V1)推导获得中国苯、甲苯、乙苯和二甲苯的淡水水质的急性和慢性基准推荐值有差异,但是未有数量级的差异.与中国现行的苯系物地表水水质标准比较发现,苯系物的水质标准可能存在对中国淡水生物系统不合理保护的问题,因此需要制定适合中国生态系统的水生生物的苯系物水质基准和水质标准.由于不同国家的水环境特征和生物区系特征存在的差异,本研究推导的苯系物淡水水质基准推荐值也与其他国家和组织的推荐值存在差异.

参考文献

- 丁克强,孙铁珩,李培军. 2000. 石油污染土壤的生物修复技术. 生态学杂志, 19: 50–55
- 范亚维. 2009. 基于水生动物的苯系物水环境基准值研究. 硕士毕业论文. 天津: 南开大学. 1–96
- 范亚维,周启星. 2009. 水体甲苯、乙苯和二甲苯对斑马鱼的毒性效应. 生态毒理学报, 4: 136–141
- 范亚维,周启星,王媛媛,朱爽. 2009. 水体BTEX污染对大型溞和霍普水丝蚓的毒性效应及水环境安全评价. 环境科学学报, 29:

- 1485–1490
- 冯承莲,吴丰昌,赵晓丽,李会仙,常红. 2012. 水质基准研究与进展. 中国科学: 地球科学, 42: 646–656
- 国家环境保护总局. 2002. GB3838-2002地表水环境质量标准. 北京: 中国环境科学出版社
- 韩方岸,陈连生,吉文亮,李小娟,周长美,胡云,陆荣柱,将兆峰,杨生. 2009. 江苏长江水与苏鲁浙主要地表水VOCs、SVOCs检测. 预防医学情报杂志, 25: 161–167
- 韩世奇. 2010. 大连中石油国际储运有限公司“7•16”输油管道爆炸火灾事故经过及原因探讨. 化工安全与环境, 34: 7–9
- 姜福欣,刘征涛,冯流,王婉华. 2006. 黄河河口区域有机污染物的特征分析. 环境科学研究, 19: 6–19
- 金小伟,王业耀,王子健. 2014. 淡水水生态基准方法学研究: 数据筛选与模型计算. 生态毒理学报, 9: 1–13
- 李炳华,陈鸿汉,何江涛. 2006. 长江三角洲某地区浅层地下水单环芳烃污染特征及其原因分析. 中国地质, 23: 1124–1130
- 李东,吴惠勤,黄芳,林晓珊. 2002. 珠江广州河段水中有机污染物的GC-MS分析. 分析测试学报, 21: 86–88
- 李学峰. 2012. 基于水生动物的BTEX水质基准限值研究. 硕士学位论文. 天津: 南开大学. 1–88
- 李学峰,周启星,罗义. 2013. 甲苯、乙苯和二甲苯对中华新米虾的毒性效应. 中国环境科学, 33: 530–537
- 李玉爽,吴丰昌,崔晓勇,张瑞卿,郭广慧,李会仙,冯承莲,杜东阳. 2012. 中国苯的淡水水质基准研究. 生态学杂志, 31: 908–915
- 刘婷婷,郑欣,闫振广,刘征涛. 2015. 我国水生生物的二甲苯基准阈值探讨及其在风险评估中的初步应用. 生态毒理学报, 10: 130–138
- 王宏,杨霓云,沈英娃,王波,王鲁昕. 2003a. 海河流域几种典型有机污染物环境安全性评价. 环境科学研究, 16: 35–52
- 王宏,沈英娃,卢玲,朱红梅,陈宏,许永香,高世荣. 2003b. 几种典型的有害化学品对水生生物的急性毒性. 应用与环境生物学报, 9: 49–52
- 王子健,吕怡兵,王毅,马梅. 2002. 淮河水体取代苯类污染及其生态风险. 环境科学学报, 22: 300–304
- 吴丰昌,冯承莲,张瑞卿,李玉爽,杜东阳. 2012. 我国典型污染物水质基准研究. 中国科学: 地球科学, 42: 665–672
- 解瑞丽. 2013. 基于典型水生生物的BTEX水环境质量基准研究. 硕士学位论文. 天津: 南开大学. 1–95
- 严莎. 2012. 苯系物对我国典型鱼类和水生植物的毒害效应及其水质基准的研究. 博士学位论文. 天津: 南开大学. 1–132
- 张瀚文. 2014. 四溴双酚A和4-叔丁基苯酚的多物种水生态危害评估. 硕士学位论文. 长春: 东北师范大学. 1–55
- 赵振华. 1981. 美国水中129种“优先污染物”简介. 环境与可持续发展, 8: 7–9
- 中国医学科学院卫生研究所环境卫生研究室. 1974a. 乙苯、二甲苯、苯、甲苯对浮游生物的毒性试验. 卫生研究, 6: 479–485

- 中国医学科学院卫生研究所环境卫生研究室. 1974b. 乙苯、二甲苯、苯、甲苯对金鱼的毒性试验. 卫生研究, 6: 474–479
- 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 1990. 水中优先控制污染物黑名单. 中国环境监测, 6: 1–3
- ANZECC (Australian and New Zealand Environment and Conservation Council). 2000. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality. Technical Report. Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, Australian and New Zealand
- ANZECC, ARMCANZ (Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand). 2002. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. Technical Report. ANZECC and ARMCANZ, Australia and New Zealand
- Applegate B M, Kehrmeyer S R, Sayler G S. 1998. A chromosomally based tod-lux CDABE whole cell reporter for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) sensing. Appl Environ Microbiol, 64: 2730–2735
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2000. Toxicological profile for toluene. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA
- ATSDR. 2007a. Toxicological profile for benzene. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA
- ATSDR. 2007b. Draft toxicological profile for ethylbenzene. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA
- ATSDR. 2007c. Toxicological profile for xylene. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA
- Baas J, Kooijman B. 2010. Chemical contamination and the ecological quality of surface water. Environ Pollut, 158: 1603–1607
- Backhaus T, Altenburger R, Boedeker W, Faust M, Scholze M, Grimme L H. 2000. Predictability of the toxicity of a multiple mixture of dissimilarly acting chemicals to *Vibrio fischeri*. Environ Toxicol Chem, 19: 2348–2356
- Backhaus T, Altenburger R, Arrhenius Å, Blanck H, Faust M, Finizio A, Gramatica P, Grote M, Junghans M, Meyer W, Pavan M, Porsbring T, Scholze M, Todeschini R, Vighi M, Walter H, Horst Grimme L. 2003. The BEAM-project: Prediction and assessment of mixture toxicities in the aquatic environment. Cont Shelf Res, 23: 1757–1769
- Berry W O, Brammer J D, Bee D E. 1978. Uptake of water-soluble gasoline fractions and their effect on oxygen consumption in aquatic stages of the mosquito (*Aedes aegypti* (L.)). Environ Pollut, 15: 1–22
- Blum D J W, Speece R E. 1990. Determining chemical toxicity to aquatic species. Environ Sci Technol, 24: 284–293
- Bobra A M, Shiu W Y, Mackay D. 1983. A predictive correlation for the acute toxicity of hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons to the water flea (*Daphnia magna*). Chemosphere, 12: 1121–1129
- Boeri R L. 1987. Flow-trough, acute toxicity of ethyl benzene to the Diatom. *Skeletonema costatum*. Marblehead: Enesco Inc. A0487
- Brenniman G, Hartung R, Weber W. 1976. A continuous flow bioassay method to evaluate the effects of outboard motor exhausts and selected aromatic toxicants on fish. Water Res, 10: 165–169
- Bringmann G, Kuhn R. 1978. Testing of substances for their toxicity threshold: Model organisms *Microcystis (Diplocystis) aeruginosa* and *Scenedesmus quadricauda*. Mitt Int Verein Limnol, 21: 275–284
- Buikema A L, Hendricks A C. 1980. Benzene, xylene, and toluene in aquatic systems: A review. Washington D C: The American Petroleum Institute
- Calamari D, Vighi M. 1992. A proposal to define quality objectives for aquatic life for mixtures of chemical substances. Chemosphere, 25: 531–542
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2003. Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines. Winnipeg: Science and Information Branch Water Stewardship Division Ministry of Environment
- CCME. 2007a. Ambient Aquatic Life Guidelines for Toluene. Winnipeg: Science and Information Branch Water Stewardship Division Ministry of Environment
- CCME. 2007b. Ambient Aquatic Life Guidelines for Xylene. Winnipeg: Science and Information Branch Water Stewardship Division Ministry of Environment
- Chapman P M, Fairbrother A, Brown D. 1998. A critical evaluation of safety (uncertainty) factors for ecological risk assessment. Environ Toxicol Chem, 17: 99–108
- Chèvre N, Loepfe C, Singer H, Stamm C, Fenner K, Escher B I. 2006. Including mixtures in the determination of water quality criteria for herbicides in surface water. Environ Sci Technol, 40: 426–435
- Di Marzio W, Saenz M E. 2006. QSARs for aromatic hydrocarbons at several trophic levels. Environ Toxicol, 21: 118–124
- EU (European Union). 2004. EU's drinking water standards. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities
- EU. 2006. Strategy for benzene environment limiting risks. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities
- EU. 2007. Risk assessment report for ethylbenzene. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities
- European Commission—Joint Research Centre Institute for Health and Consumer Protection European Chemicals Bureau. 2003. European Union Risk Assessment Report Toluene CAS 108-88-3 EINECS 203-625-9 Series. 2nd Priority List, Vol 30. Luxembourg: Office for Of-

- ficial Publications of the European Communities
- Farhadian M, Vachelard C, Duche D, Larroche C. 2007. *In situ* bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. *Biore-source Tech*, 99: 5296–5308
- Faust M, Altenburger R, Backhaus T, Blanck H, Boedeker W, Gramatica P, Hamer V, Scholze M, Vighi M, Grimme L H. 2003. Joint algal toxicity of 16 dissimilarly acting chemicals is predictable by the concept of independent action. *Aquatic Toxicol*, 63: 43–63
- Galassi S, Mingazzini M, Vigano L, Cesaro D, Tosato M L. 1988. Approaches to modeling toxic responses of aquatic organisms to aromatic hydrocarbons. *Ecotox Environ Safe*, 16: 158–169
- Gaur J P. 1988. Toxicity of some oil constituents to *Selenastrum capricornutum*. *Clean-soil Air Water*, 16: 617–620
- Geyer H, Scheunert I, Korte F. 1985. The effects of organic environmental chemicals on the growth of the alga: A contribution to environmental biology. *Chemosphere*, 14: 1355–1369
- Herman D C, Mayfield C I, Inniss W E. 1991. The relationship between toxicity and bioconcentration of volatile aromatic hydrocarbons by the alga. *Chemosphere*, 22: 665–676
- Hermens J, Broekhuizen E, Canton H, Wegman R. 1985. Quantitative structure activity relationships and mixture toxicity studies of alcohols and chlorohydrocarbons: Effects on growth of *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicol*, 6: 209–217
- Hsieh S H, Tsai K P, Chen C Y. 2006. The combined toxic effects of non-polar narcotic chemicals to *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Water Res*, 40: 1957–1964
- Hutchinson T C, Hellebust J A, Tam D, Mackay D, Mascarenhas R A, Shiu W Y. 1980. The correlation of the toxicity to algae of hydrocarbons and halogenated hydrocarbons with their physical-chemical properties. *Environ Sci Res*, 16: 577–586
- Jones A, Zabel T. 1996. Proposed environmental quality standards for toluene in water. Final Report to the Doe. Wrc report No doe 2986
- Juhler R K, Felding G. 2003. Monitoring methyl tertiary butyl-ether (MTBE) and other organic micropollutants in groundwater: results from the Danish national monitoring program. *Water Air Soil Pollut*, 149: 145–161
- Kastner J R, Domingo J S, Denham M, Molina M, Brigmon R. 2000. Effect of chemical oxidation on subsurface microbiology and trichloroethene (TCE) biodegradation. *Bioremediation J*, 4: 219–236
- Kester J E. 2001. Endocrine disruptors. In: Sullivan J B, Krieger G R, eds. *Clinical environmental health and toxic exposures*. 2nd ed. Lippincott Williams and Wilkins
- Korn S, Hirsch N, Struhsaker J W. 1976. Uptake, distribution, and depuration of ^{14}C -benzene in northern anchovy, *Engraulis mordax* and striped bass, *Morone saxatilis*. *Fish Bull*, 74: 545–551
- Li L, Goel R. 2012. Biodegradation of naphthalene, benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene in batch and membrane bioreactors. *Environ Eng Sci*, 29: 42–51
- Li X F, Zhou Q X, Luo Y, Yang G, Zhou T. 2013. Joint action and lethal levels of toluene, ethylbenzene, and xylene on midge (*Chironomus plumosus*) larvae. *Environ Sci Pollut Res*, 20: 957–966
- Liu D H W, Bailey H C, Pearson J G. 1983. Toxicity of a complex munitions wastewater to aquatic organisms. In: Bishop W E, Cardwell R D, Heidolph B B, eds. “Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Sixth Symposium”. ASTM STP 802. Philadelphia: Am. Soc. Test. Mater
- Masten L W, Boeri R L, Walker J D. 1994. Strategies employed to determine the acute aquatic toxicity of ethyl benzene, a highly volatile, poorly water-soluble chemical. *Ecotox Environ Safe*, 27: 335–348
- Mater L, Sperb R M, Madureira L A S, Rosin A P, Correa A X R, Radetski C M. 2006. Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil. *J Hazard Mater*, 136: 967–971
- Mitsch W J. 2010. The 2010 oil spill in the Gulf of Mexico: What would Mother Nature do? *Ecol Eng*, 36: 1607–1610
- Moles A, Bates S, Rice S D, Korn S. 1981. Reduced growth of coho salmon fry exposed to two petroleum components, toluene and naphthalene, in fresh water. *Trans Am Fisheries Soc*, 110: 430–436
- Mount D R, Ankley G T, Brix K V, Clements W H, Dixon D G, Fairbrother A, Hickey C W, Lanno R P, Lee C M, Munns W R, Ringer R K, Staveley J P, Wood C M, Erickson R J, Hodson P V. 2003. Effects assessment: Introduction. In: Reiley M C, Stubblefield W A, Adams W J, Di Toro D M, Hodson P V, Erickson R J, Jr Keating F J, eds. *Reevaluation of the State of the Science for Water-Quality Criteria Development*. Pensacola: SETAC Press
- Newman M C, Ownby D R, Mézin L C A, Powell D C, Christensen T R L, Lerberg S B, Anderson B A. 2000. Applying species-sensitivity distributions in ecological risk assessment: Assumptions of distribution type and sufficient numbers of species. *Environ Toxicol Chem*, 19: 508–515
- NHMRC (National Health and Medical Research Council). 2004. Australian drinking water guidelines. National Health and Medical Research Council and Natural Resource. Canberra: Management Ministerial Council
- Niederlehner B R, Cairns Jr. J, Smith E P. 1998. Modeling acute and chronic toxicity of nonpolar narcotic chemicals and mixtures to *Ceriodaphnia dubia*. *Ecotox Environ Safe*, 39: 136–146
- Nunes P, Benville Jr. P E. 1979. Uptake and depuration of petroleum hydrocarbons in the manila clam, *Tapes semidecussata* reeve. *Bull Environ Contam Toxicol*, 21: 719–726
- OECD (Organization for Economic Co-operation and Development). 1992. Report of the OECD Workshop on Extrapolation of Labora-

- tory Aquatic Toxicity Data to the Real Environment. Environment Monograph No. 59. Paris: OECD
- OECD. 2002. SIDS initial assessment report for ethylbenzene. Paris: OECD
- Ogata M, Miyake Y. 1978. Disappearance of aromatic hydrocarbons and organic sulfur compounds from fish flesh reared in crude oil suspension. *Water Res*, 12: 1041–1044
- Oliver B G, Niimi A J. 1985. Bioconcentration factors of some halogenated organics for rainbow trout: Limitations in their use for prediction of environmental residues. *Environ Sci Technol*, 19: 842–849
- Phelps C D, Young L Y. 1998. Anaerobic biodegradation of BTEX and gasoline in various aquatic sediments. *Biodegradation*, 10: 15–25
- Posthuma L, Suter G W II, Traas T P. 2001. Species sensitivity distributions in Ecotoxicology. Pensacola: CRC Press
- Reiley M C, Stubblefield W A, Adams W J, Di Toro D M, Hodson P V, Erickson R J, Keating Jr. F J. 2003. Reevaluation of the state of the science for water-quality criteria development. Pensacola: SETAC Press
- Silva E, Rajapakse N, Kortenkamp A. 2002. Something from “Nothing”—Eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. *Environ Sci Technol*, 36: 1751–1756
- Sloan B. 1993. Updating of data concerning the impact on the aquatic environment of certain dangerous substances, second part. Part I - Benzene, ethylbenzene and isopropylbenzene. Brussels: Office for Official Publications of the European Communities
- TenBrook P L, Palumbo A J, Fojut T L, Hann P, Karkoski J, Tjeerdema R S. 2010. The University of California-Davis methodology for deriving aquatic life pesticide water quality criteria. *Rev Environ Contam Toxicol*, 209: 1–155
- TNO (The Netherlands Organization for Applied Scientific Research). 2000. Determination of the effect of benzene on the growth of the fresh water green algae *Selenastrum capricornutum*. (OECD Guideline No. 201 and EU C.3). TNO Report V2360/01. Netherlands
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1980a. Ambient water quality criteria for benzene. Washington D C: Office of Water Regulations and Standards Criteria and Standards Division
- USEPA. 1980b. Ambient water quality criteria for ethylbenzene. Washington D C: Office of Water Regulations and Standards Criteria and Standards Division
- USEPA. 1980c. Ambient water quality criteria for toluene. Washington D C: Office of Water Regulations and Standards Criteria and Standards Division
- USEPA. 1985. Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses (PB 85-227049). Washington D C
- USEPA. 1986. Quality criteria for water. PB87-226759, EPA440/586-001. Technical Report. Springfield: US Department of Commerce, National Technical Information Service
- USEPA. 2003. National primary drinking water standards. Washington D C: US Environmental Protection Agency, Office of Water
- van Leeuwen K. 1990. Ecotoxicological effects assessment in the Netherlands: Recent developments. *Environ Manage*, 14: 779–792
- van Leeuwen L C. 2009. Environmental risk limits for xylene (m-, o-, p-xylene). RIVM Letter Report 601782011/2009. Bilthoven
- van Straalen N M, Denneman C A J. 1989. Ecotoxicological evaluation of soil quality criteria. *Ecotox Environ Safe*, 18: 241–251
- van Vlaardingen P L A, Traas T P, Wintersen A M, Aldenberg T. 2004. *ErX* 2.0, a program to calculate hazardous concentrations and fraction affected, based on normally distributed toxicity data. Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment
- Veith G D, Kosian P. 1983. Estimating bioconcentration potential from octanol/water partition coefficients, Physical Behavior of PCBs in the Great Lakes. *Ann Arbor Science*, Ann Arbor MI 269-282
- Vos J H, Bodar C W M. 2008. Environmental risk limits for toluene. RIVM Letter Report 601782005/2008, Bilthoven. Netherlands
- Wheeler J R, Grist E P M, Leung K M Y, Morritt D, Crane M. 2002. Species sensitivity distributions: Data and model choice. *Mar Pollut Bull*, 45: 192–202
- WHO (World Health Organization). 2011. Guidelines for drinking water quality. 4th ed. Geneva: World Health Organization
- Wong P T S, Chau Y K, Rhamey J S, Docker M. 1984. Relationship between water solubility of chlorobenzenes and their effects on a freshwater green alga. *Chemosphere*, 13: 991–996
- Wu F C, Meng W, Zhao X L, Li H X, Zhang R Q, Cao Y J, Liao H Q. 2010. China embarking on development of its own national water quality criteria system. *Environ Sci Technol*, 44: 7992–7993
- Wu F C, Mu Y S, Chang H, Zhao X L, Giesy J P, Wu K B. 2013. Predicting water quality criteria for protecting aquatic life from physicochemical properties of metals or metalloids. *Environ Sci Technol*, 47: 446–453
- Yoshida K, Shigeoka T, Yamauchi F. 1983. Relationship between molar refraction and n-octanol/water partition coefficient. *Ecotox Environ Safe*, 7: 558–565
- Zheng S M, Zhou Q X, Gao J, Xiong H X, Chen C H. 2012. Behavioral alteration and DNA damage of freshwater snail *Bellamya aeruginosa* stressed by ethylbenzene and its tissue residue. *Ecotox Environ Safe*, 81: 43–48