

非离子有机物淡水沉积物质量基准推导方法 ——以林丹为例

钟文珏, 常春, 曾毅, 祝凌燕*

南开大学环境科学与工程学院 教育部环境污染过程与基准重点实验室 天津城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071

摘要: 沉积物质量基准是对水质基准的补充, 对水质管理有重要意义。国际上有多种建立沉积物质量基准的方法, 其中, 相平衡分配法是美国环境保护局推荐使用的方法之一。相平衡分配法利用污染物的沉积物水平分配系数(K_p)和水质基准中污染物的最终慢性毒性值(FCV)计算污染物的沉积物质量基准值(SQC)。当缺乏污染物的沉积物生物毒性效应数据时, 该方法行之有效, 并适用于计算 $f_{oc} > 0.2\%$ 的沉积物中 $\log K_{ow} \geq 3$ 的非离子有机物沉积物质量基准(f_{oc} 为沉积物中有机碳含量, K_{ow} 为辛醇/水分配系数)。本文以林丹为例, 对利用相平衡分配原理计算非离子有机物淡水沉积物质量基准的方法进行了阐述, 并最终得出林丹的淡水沉积物质量基准值为 $0.019 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计), 有机碳含量标准化后的林丹沉积物质量基准值为 $1.65 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (以单位质量的有机碳计), 该结果明显高于北美地区林丹的沉积物质量基准值。物种分布差异是造成不同区域同一污染物沉积物基准差异的重要因素之一。

关键词: 沉积物质量基准; 相平衡分配; 非离子有机物; 林丹

文章编号: 1673 5897(2011)6 476-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Development of Freshwater Sediment Quality Criteria for Nonionic Organics——Using Lindan as an Example

Zhong Wenjue, Chang Chun, Zeng Yi, Zhu Lingyan*

Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria of Ministry of Education, Tianjin Key Laboratory of Remediation & Pollution Control for Urban Ecological Environment, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China

Received 20 May 2011 accepted 23 July 2011

Abstract: Sediment quality criteria (SQC) are the supplement of current water quality criteria and are very important in water quality management. Among many approaches for deriving SQC in the world, equilibrium partitioning (EqP) is a rational approach to derive SQC for nonionic organics when the toxicity data in sediment are lacking. For EqP method, solid liquid equilibrium distribution coefficient (K_p) and final chronic value (FCV) of nonionic organics are used to derive SQC. This method is applicable for nonionic organics with $\log K_{ow} \geq 3$ and $f_{oc} > 0.2\%$, in which K_{ow} is octanol/water partition coefficient and f_{oc} is the fraction of organic carbon in sediment. In this paper, lindan was used as an example to demonstrate the procedure to derive SQC by EqP approach. The SQC for lindan derived by EqP approach is $0.019 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (calculated on dry weight basis) and the organic carbon normalized SQC is $1.65 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. It is higher than the SQC for lindan in North America. Species difference is one of the main reasons for the difference among SQC for

收稿日期: 2011-05-20 录用日期: 2011-07-23

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07526 003); 天津市自然科学基金重点项目(08ZCGHHZ01000; 07JCZDJC01900); 教育部新世纪人才项目

作者简介: 钟文珏(1979), 女, 博士, 研究方向为水环境质量基准与生态风险评价, E-mail: wenjue07@126.com;

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

the same chemical in different regions.

Keywords: sediment quality criteria; equilibrium partitioning; nonionic organics; lindan

沉积物作为水生态系统的重要组成部分,对水生态系统整体质量起着重要作用。受到污染的沉积物不仅会对底栖动物产生直接的毒害作用,还可通过生物累积和食物链传递对野生动物甚至人类造成不良影响^[1,2]。研究表明,我国的淡水和海水两大生态系统中,都不同程度地存在着沉积物污染的问题^[3,4]。因此,沉积物污染的评价和治理显得尤为重要。然而,目前各个国家和地区现行的水质基准通常只关注上覆水的水质评价和管理,对于沉积物所产生的水质影响重视不足。为了能够更科学、更有效地评价和治理沉积物污染,沉积物质量基准的研究刻不容缓。

关于沉积物质量基准的研究始于20世纪80年代,主要集中在北美地区。随后,一些欧洲国家和地区也逐渐开始重视沉积物质量基准研究,但其研究较为分散,不如北美地区更具统一性。因此,迄今为止受到普遍认可和应用的沉积物质量基准的推导方法大多产生于北美地区^[7]。目前,推导沉积物质量基准的方法大致可分为2类:(1)建立在经验基础上,基于沉积物中污染物与生物效应关系的方法(例如生物效应数据库法^[8]);(2)建立在理论上,基于平衡分配原理的方法^[9,11](例如相平衡分配法^[11])。基于生物效应的方法由于能够充分利用广泛多样的生物效应数据,并且能够随着数据库的扩大和更新而不断改进,在北美和欧洲发达国家得到了广泛关注与发展^[8,12,13]。但是此类方法均基于一定的经验和假设,不能明确污染物与生物效应之间的对应关系^[14]。而且,此类方法均依赖于大量的生物效应数据,以我国目前的研究状况,很难获得如此充足的数据支撑。同时,对于各种数据的甄别、筛选和校正也存在一定的困难^[15]。因此,利用基于生物效应的方法建立沉积物质量基准,目前在我国的适用范围有限。相平衡分配法具有可靠的理论基础,它充分利用水环境质量基准,间接考虑了污染物的生物有效性,有利于评估污染物与生物效应之间的关系,而且不需要大量的生物效应数据,具有很大的发展潜力^[11,17]。该方法是美国环境保护局(USEPA)推荐并应用的方法之一^[11],并先后在荷兰、英国、澳大利亚和新西兰等国家得到应用^[18]。我国的沉积物质量基准研究还处于初级阶段,在目前极度

缺乏沉积物毒性数据的情况下,相平衡分配法是我国研究非离子有机污染物淡水沉积物质量基准的首选方法。因此,本文着重阐述了利用相平衡分配法推算淡水沉积物质量基准的方法。

林丹(含有>99%的 γ -HCH)是一种广泛使用的有机氯农药,对水生生物和人体健康具有急慢性毒性效应,被联合国环境规划署认定为持久性有机污染物(POPs)^[19]。由于其具有较大的疏水性,在水中的溶解度较低,林丹进入环境后,更倾向于与土壤和沉积物颗粒结合^[20]。研究表明,林丹是我国淡水生态系统表层沉积物中重要的有机污染物^[21,22]。因此,本文以林丹为例,利用相平衡分配法推算淡水沉积物质量基准。

1 研究方法(Methodology)

相平衡分配法以热力学动态平衡分配原理为基础,建立在3个重要的经验基础之上^[11,17,23]:(1)化学物质在沉积物/间隙水之间的交换处于热力学平衡状态,可以用相平衡分配原理描述这种平衡;(2)沉积物中化学物质的生物有效性与间隙水中该物质的游离态浓度呈良好的相关性,而与总浓度不相关;(3)底栖生物与上覆水生物具有相似的敏感性,因而可将水质基准应用于沉积物质量基准中。

利用相平衡分配法计算淡水沉积物质量基准主要包括2项^[21],即不同沉积物生物可利用性差异的校正和底栖生物保护标尺。因此,淡水沉积物质量基准(SQC)可用公式(1)表示:

$$SQC = K_p \times FCV \quad (1)$$

式中, K_p 为污染物的沉积物水平衡分配系数; FCV 水质基准中污染物的最终慢性毒性值(final chronic value)。

沉积物对非离子有机污染物的吸附能力取决于沉积物中有机碳质量分数(f_{oc})。当 $f_{oc} > 0.2\%$ 时,沉积物中的非离子有机污染物主要吸附于有机碳上,因此 K_p 可表示为^[24]:

$$K_p = K_{oc} \times f_{oc} \quad (2)$$

式中, K_{oc} 为固相有机碳分配系数; f_{oc} 为沉积物中有机碳质量分数。

因此,利用相平衡分配法计算非离子有机污染物淡水沉积物质量基准的基本公式为^[24]:

$$SQC = K_{oc} \times f_{oc} \times FCV \quad (3)$$

若将有机碳标准化质量基准(SQC_{oc})定义为 SQC_{oc}/f_{oc} 时,则有:

$$SQC_{oc} = K_{oc} \times FCV \quad (4)$$

2 结果与分析(Results and analysis)

2.1 K_{oc} 与 f_{oc}

固相有机碳分配系数 K_{oc} ,即污染物在沉积物有机碳和水相中的浓度比。获得 K_{oc} 的方法有3种:第1种方法,也是最理想的方法,是通过可信的试验获得准确的 K_{oc} 实测值。但是由于测试方法不统一,其准确性很难衡量,且通过试验获得实测 K_{oc} 比较困难;第2种方法是基于污染物的辛醇/水分配系数(K_{ow})经理论推导获得 K_{oc} ,Di Toro等^[11]和 Karickhoff等^[25]推荐的利用 K_{oc} 和 K_{ow} 关系计算 K_{oc} 的方法已获得普遍认可;第3种方法是通过查阅文献获得 K_{oc} 。将实测结果与理论值和文献值相比较,如果实测结果处于可接受范围,推荐使用实测值进行沉积物质量基准的计算。另外,USEPA的报告指出^[24],即使是使用 K_{ow} 推算 K_{oc} 时,其 K_{ow} 也应为使用先进可信的方法获得的实际测量值。

LOGKOW ©数据库中对林丹的 $\log K_{ow}$ 推荐值为 3.55^[26]。利用 Di Toro等^[11]推荐的理论公式($\log K_{oc} = 0.00028 + 0.983\log K_{ow}$)可得到林丹的 $\log K_{oc}$ 理论值为 3.50。

本研究选择7种不同类型的沉积物,利用重铬酸钾氧化法测定其 f_{oc} ;通过吸附解吸试验,利用线性吸附模型 $Q = K_{oc} \times f_{oc} \times c$ (其中 Q 和 c 分别为吸附相和溶解相中污染物平衡浓度)计算获得其 K_{oc} 值(表1)。同时,通过文献获取的 K_{oc} 也列于表1中。

表1 林丹的 K_{oc} 和 f_{oc} 值

Table 1 K_{oc} and f_{oc} for lindan

沉积物	$\log K_{oc}$	$f_{oc}/\%$	数据来源
Z1 ^a	3.11	0.90	A
Z2 ^a	3.11	1.56	A
Z3 ^a	2.98	2.87	A
Z4 ^a	3.03	0.34	A
Z5 ^a	2.99	0.47	A
Z6 ^a	3.03	0.90	A
Z7 ^a	3.05	1.0	A
Yang W ^b	3.03	1.0	文献 27]
Wahid P A ^b	3.03	-	文献 28]
Caron C ^b	3.33	-	文献 29]

注: a 表示本研究采集样品的编号; b 表示数据来源文献的作者姓名; A 表示实验室实测数据。

本研究实测 $\log K_{oc}$ 均值为 3.04,与文献报道数据基本相符。而 $\log K_{oc}$ 理论值则相对偏高,这与我们选取的 K_{ow} 为推荐值,而非实测值有关。因此选取 $\log K_{oc} = 3.04$ 进行林丹沉积物质量基准的计算。 f_{oc} 值也选取实测值的均值,即 $f_{oc} = 1.15\%$ 。

2.2 FCV的计算

FCV是指水质基准中污染物的最终慢性毒性值,可参照 USEPA 颁布的关于保护水生生物及其用途的美国国家水质基准数值推导准则^[30]获得。由于我国水质基准研究工作起步较晚,相关的毒理试验数据较少,因此在收集数据时可参照发达国家的毒性数据库的数据。但是必须对数据进行严格筛选,以确保基准的准确性。具体的筛选原则如下:

(1)根据物种拉丁文和英文名等检索物种的中文名称和区域分布情况,剔除非中国物种的数据(例如白鲑、美国旗鱼等)以及只在实验室养殖用于试验的生物数据(例如黑头软口鲶、斑马鱼等);(2)尽量使用流水试验得出的数据,当数据缺乏时,可用半静态或静态试验数据代替;(3)剔除试验设计不符合基准计算技术要求的数据(包括未设立对照组或对照组试验生物表现异常的数据、用蒸馏水作为稀释用水的数据、未严格控制试验过程理化参数的数据、以单细胞生物作为受试生物的数据和急性毒性试验过程中喂食的数据);(4)去除同一物种测试终点值中的异常数据点,即偏离平均值 1~2 个数量级的离群数据;(5)急性毒性指标保留数据为 96 h EC_{50} (或 96 h LC_{50})或者 48 h EC_{50} (或 48 h LC_{50})的毒性测试终点值;当同一文献数据有 2 个以上可选择时,选择 96 h EC_{50} 或 96 h LC_{50} 为最恰当的数据值,其他值舍去,如溞类试验既有 24 h 又有 48 h 试验数据时,保留 48 h 值,同一个鱼类试验如果有 96 h 数据时弃用 24、48 及 72 h 数据;(6)慢性毒性指标保留数据为 14 d 以上 EC_{50} 或 LC_{50} 毒性测试终点值,以及 NOEC 或 LOEC 慢性毒性测试终点值,如有 21 d 标准测试时间数据时,弃用 14 d 和其他非标准测试时间的数据。

在筛选生物测试种及生物毒性数据时,应充分考虑生物区系组成问题。当推算某一流域沉积物质量基准时,应按照流域生物区系特点筛选生物测试种及生物毒性数据。本文希望能够获得普遍适用于我国淡水生态系统的林丹沉积物质量基准,因此在选择物种时,尽量选择我国普遍存在的共性物种。从 USEPA 毒性数据库 ECOTOX (<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>)^[31]共收集林丹的毒性数据 980

个。依据数据筛选原则, 剔除不符合技术要求和非中国物种数据后, 最终获得 4 门 16 科 16 属 21 种水生生物的 59 个急性毒性数据(见表 2), 以及 4 属 4 种水生生物的 8 个慢性毒性数据(见表 3)。从生物区系的组成来看, 基本形成了以鱼类、底栖动物和浮游动物为主, 两栖动物和蛭类为辅的淡水生态系统。其中鱼类所占比例最大, 达总物种数的 33.3%, 鱼

类中又以鲤科鱼为主, 所占比例为 42.9%, 其次为底栖动物, 所占比例为 28.6%, 浮游动物所占比例为 19%, 两栖动物和蛭类所占比例较少, 所占比例均为 9.5%。现有数据所涉及的物种能够组成较完整的淡水生态系统, 因此通过现有数据计算 FCV 值能够达到保护底栖生物的目标, 可用于计算林丹的淡水沉积物质量基准。

表 2 林丹对淡水生物急性毒性数据

Table 2 Acute toxicity of lindan to freshwater life

门	科	属	物种中文名	物种拉丁名	LC ₅₀	SMAV	GMAV
					$/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
节肢动物门	溇科	溇属	大型溇	Daphnia magna	2 600 ^a	1 657	659.2
节肢动物门	溇科	溇属	大型溇	Daphnia magna	1 870 ^a		
节肢动物门	溇科	溇属	大型溇	Daphnia magna	2 000 ^a		
节肢动物门	溇科	溇属	大型溇	Daphnia magna	1 000 ^a		
节肢动物门	溇科	溇属	大型溇	Daphnia magna	1 190 ^a		
节肢动物门	溇科	溇属	大型溇	Daphnia magna	1 790 ^a		
节肢动物门	溇科	溇属	蚤状溇	Daphnia pulex	3 800 ^a	3 800	
节肢动物门	溇科	溇属	模糊网纹蚤	Ceriodaphnia dubia	45.5 ^a	45.5	
节肢动物门	长臂虾科	沼虾属	小长臂虾	Palaemonetes vulgaris	10 ^a	10	10
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	23.6 ^a	21.08	21.08
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	48.5 ^a		
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	45 ^a		
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	7 ^a		
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	17.3 ^a		
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	19.5 ^a		
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	30 ^a		
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	15.1 ^a		
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	9.5 ^a		
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	28 ^a		
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	13.6 ^a		
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	34 ^a		
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	24 ^a		
节肢动物门	摇蚊科	摇蚊属	羽摇蚊	Chironomus plumosus	12.67 ^a	20.59	8.46
节肢动物门	摇蚊科	摇蚊属	羽摇蚊	Chironomus plumosus	13.47 ^a		
节肢动物门	摇蚊科	摇蚊属	羽摇蚊	Chironomus plumosus	51.16 ^a		
节肢动物门	摇蚊科	摇蚊属	摇蚊幼虫	Chironomus riparius	1.55 ^a	3.48	
节肢动物门	摇蚊科	摇蚊属	摇蚊幼虫	Chironomus riparius	3.93 ^a		
节肢动物门	摇蚊科	摇蚊属	摇蚊幼虫	Chironomus riparius	6.94 ^a		
节肢动物门	栉水虱科	栉水虱属	栉水虱	Asellus aquaticus	430 ^a	401.6	401.6
节肢动物门	栉水虱科	栉水虱属	栉水虱	Asellus aquaticus	375 ^a		
软体动物门	椎实螺科	椎实螺属	静水椎实螺	Lymnaea stagnalis	3 300 ^a	3 300	3 300
脊索动物门	鲤科	鲤属	鲤鱼	Cyprinus carpio	250 ^a	141.9	141.9
脊索动物门	鲤科	鲤属	鲤鱼	Cyprinus carpio	90 ^a		
脊索动物门	鲤科	鲤属	鲤鱼	Cyprinus carpio	90 ^a		
脊索动物门	鲤科	鲤属	鲤鱼	Cyprinus carpio	200 ^a		
脊索动物门	鲫科	鲫属	鲫鱼	Carassius auratus	166 ^a	154.6	154.6
脊索动物门	鲤科	鲫属	鲫鱼	Carassius auratus	168 ^a		
脊索动物门	鲤科	鲫属	鲫鱼	Carassius auratus	230 ^a		
脊索动物门	鲤科	鲫属	鲫鱼	Carassius auratus	105 ^a		
脊索动物门	鲤科	鲫属	鲫鱼	Carassius auratus	131 ^a		
脊索动物门	攀鲈科	攀鲈属	攀鲈鱼	Anabas testudineus	585 ^a	400.5	400.5
脊索动物门	攀鲈科	攀鲈属	攀鲈鱼	Anabas testudineus	578 ^a		
脊索动物门	攀鲈科	攀鲈属	攀鲈鱼	Anabas testudineus	570 ^a		

续表 2

门	科	属	物种中文名	物种拉丁名	LC ₅₀	SM _{AV}	GM _{AV}
					$/(μg \cdot L^{-1})$	$/(μg \cdot L^{-1})$	$/(μg \cdot L^{-1})$
脊索动物门	攀鲈科	攀鲈属	攀鲈鱼	Anabas testudineus	515 ^a		
脊索动物门	攀鲈科	攀鲈属	攀鲈鱼	Anabas testudineus	350 ^a		
脊索动物门	攀鲈科	攀鲈属	攀鲈鱼	Anabas testudineus	330 ^a		
脊索动物门	攀鲈科	攀鲈属	攀鲈鱼	Anabas testudineus	200.5 ^a		
脊索动物门	攀鲈科	攀鲈属	攀鲈鱼	Anabas testudineus	288 ^a		
脊索动物门	棘臀鱼科	太阳鱼属	蓝鳃太阳鱼	Lepomis macrochirus	37 ^a	37	37
脊索动物门	塘鳢鱼科	胡鲶属	胡子鲶	Clarias batrachus	7.3 ^a	7.3	7.3
脊索动物门	鲤科	鲮属	鲮鱼	Cirrhinus mrigala	19.5 ^a	19.5	19.5
脊索动物门	蛙科	蛙属	泽蛙	Rana limnocharis	944 ^a	944	2 593
脊索动物门	蛙科	蛙属	林蛙	Rana temporaria	8 630 ^a	7 123	
脊索动物门	蛙科	蛙属	林蛙	Rana temporaria	5 880 ^a		
脊索动物门	鳢科	鳢属	鳢鱼	Channa striata	8 500 ^a	8 500	8 500
环节动物门	颤蚓科	颤蚓属	正颤蚓	Tubifex tubifex	3 500 ^a	3 694	3 694
环节动物门	颤蚓科	颤蚓属	正颤蚓	Tubifex tubifex	3 900 ^a		
环节动物门	舌蛭科	舌蛭属	宽身舌蛭	Glossiphonia lata	6 400 ^b	6 400	8 000
环节动物门	舌蛭科	舌蛭属	八目石蛭	Erpabdelta octoculata	10 000 ^b	10 000	

注: SM_{AV} 为种平均急性毒性值; GM_{AV} 为属平均急性毒性值; a 表示数据来自于 ECOTOX 数据库^[31]; b 表示数据来自于文献^[32]。

表 3 林丹对淡水生物慢性毒性数据

Table 3 Chronic toxicity of lindan to freshwater life

门	科	属	物种中文名	物种拉丁名	效应终点值	SM _{CV}	GM _{CV}
					$/(μg \cdot L^{-1})$	$/(μg \cdot L^{-1})$	$/(μg \cdot L^{-1})$
脊索动物门	棘臀鱼科	太阳鱼属	蓝鳃太阳鱼	Lepomis macrochirus	9.1 ^a	9.1	9.1
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	4.5 ^a	13.4	13.4
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	6.11 ^a		
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	29.8 ^a		
节肢动物门	钩虾科	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	3.1 ^a		
节肢动物门	溞科	网纹水蚤属	模糊网纹蚤	Ceriodaphnia dubia	21 ^a	14.8	14.8
节肢动物门	溞科	网纹水蚤属	模糊网纹蚤	Ceriodaphnia dubia	10.5 ^a		
节肢动物门	溞科	溞属	大型溞	Daphnia magna	180 ^a	180	180

注: SM_{CV} 为种平均慢性毒性值; GM_{CV} 为属平均慢性毒性值; a 表示数据来自于 ECOTOX 数据库^[31]。

根据 USEPA 颁布的关于保护水生生物及其用途的国家水质基准数值推导准则^[33], 首先计算出 16 种水生生物的种平均急性毒性值, 然后计算 16 个属水生生物的属平均急性毒性值的累积概率; 选择 4 个累积概率接近 0.05 的属平均急性毒性值(本研究中分别为摇蚊属、沼虾属、鲮属和胡鲶属), 用这 4 个

属的属平均急性毒性值及其对应的累积概率计算出林丹的最终急性毒性值(final acute value, FAV), 为 $5.64 μg \cdot L^{-1}$, FCV 以 FAV 除以最终急慢性毒性比值(FACR)来获得, 急慢性毒性比值(ACR)及最终急慢性毒性比值(FACR)列于表 4 中, 得出林丹的 FCV 值为 $1.51 μg \cdot L^{-1}$ 。

表 4 林丹的急慢性毒性比值(ACR)和最终急慢性毒性比值(FACR)

Table 4 Values of acute chronic ratio (ACR) and final acute chronic ratio (FACR) of lindan

属序号	属	物种中文名	物种拉丁名	LC ₅₀ $(μg \cdot L^{-1})$	LOEC $(μg \cdot L^{-1})$	ACR	FACR
1	钩虾属	蚤状钩虾	Gammarus pulex	24.24	14.27	1.70	
2	溞属	大型溞	Daphnia magna	1 764	180.00	9.80	3.74
3	网纹水蚤属	网纹水蚤	Ceriodaphnia dubia	45.50	15.75	2.89	
4	太阳鱼属	蓝鳃太阳鱼	Lepomis macrochirus	37.00	9.10	4.07	

2.3 林丹的沉积物质量基准值

根据公式(3), 可推算出我国林丹沉积物质量基准值(SQC)为 $0.019 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计)。根据公式(4), 可获得有机碳含量标准化后的林丹沉积物质量基准值为 $1.65 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (以单位质量的有机碳计)。

3 讨论(Discussion)

3.1 相平衡分配法计算淡水沉积物质量基准的适用范围

根据 USEPA (2008)^[33] 发布的研究报告, 当非离子有机污染物 $\log K_{ow} \geq 2$ 时, 均可用相平衡分配法计算沉积物质量基准。但同时报告也指出, 根据 Fuchsmann^[34] 的研究表明, 当 $\log K_{ow} \leq 3$ 时, 利用原始相平衡分配法可能无法准确预测有机物的生物可利用性, 需要进一步修正相平衡公式。因此, 本研究推荐使用相平衡分配法推导 $\log K_{ow} \geq 3$ 的有机污染物的沉积物质量基准。

为了使相平衡分配法建立的沉积物质量基准适用于不同类型的沉积物, 可以将基准值用沉积物中有机碳含量进行标准化。当 $f_{oc} > 0.2\%$ 时, 有机碳对非离子有机物的吸附占主导作用, 污染物的固水平衡分配系数(K_p)可用公式(2)计算^[24]。有研究表明, 当 $f_{oc} < 0.2\%$ 时, 粒径大小的影响以及矿物质对非离子有机物的吸附作用不能忽略, 使分配系数的影响因素的不确定性增强^[35]。因此, 只有当沉积物中 $f_{oc} > 0.2\%$ 时, 才可用公式(3)和公式(4)计算沉积物质量基准。

3.2 林丹沉积物质量基准值比较

将本研究推算的沉积物质量基准值与国际上其他研究推算出的沉积物质量基准值进行比较发现(表 5), 本研究推算出的基准值偏高。造成这种现象的主要原因是北美国家的物种分布与我国不同, 因此保护对象也有所不同, 以保护我国物种为目的推算出的 FCV 远高于北美国家和地区。以美国为例, 美国在计算林丹淡水水质基准时, 采用的急性毒性值共涉及 22 个物种, 其中最敏感属为斑鱒属、栉水虱属、钩虾属和黑鲈属^[36]; 而本研究采用的急性毒性值涉及 21 个物种, 其中最敏感属为摇蚊属、沼虾属、鲮属和胡鲶属。虽然两国最敏感物种的差异较大, 但是物种对林丹的敏感性在同一数量级范围内, 因此表现在基准最大浓度(criteria maximum concentration, CMC)($\text{CMC} = \text{FAV}/2$)方面差异并不大(美国为保护特有敏感种棕鱒而将 CMC 值规

定为 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 本研究的 CMC 值为 $2.82 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。美国选择的慢性毒性值涉及 3 个物种, 慢性毒性值为 $3.3 \sim 14.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, FACR 值为 25; 而本研究选择的慢性毒性值涉及 4 个物种, 慢性毒性值为 $9.1 \sim 180 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, FACR 值为 3.74, 慢性毒性数据的差别导致两国基准值差异较大, 大约相差 18 倍。造成本研究计算的林丹淡水沉积物质量基准远高于美国基准的主要原因在于水质慢性毒性数据的差异(美国大部分研究中采用的 FCV 值为 $0.08 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

表 5 各研究中林丹沉积物质量基准值(SQC)的比较

Table 5 Comparison of values of sediment quality criteria (SQC) of lindan from different researches

基准值类型	SQC ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	数据来源
SQC	0.019	本研究
SQC _{oc}	1.65	
ISQG	0.00094	文献[37]
ISCV _{oc}	0.157	文献[38]
ESB _{NAWQC}	0.0037	文献[39]
ESB	0.0031(1%TOC)	文献[33]
TEC	0.00237	文献[40]
TEC	0.0024	文献[41]
PEL	0.00138	文献[37]
SEL	0.001	文献[42]
TET	0.009	文献[43]

注: 1) ESB, 相平衡基准(equilibrium sediment benchmark); ISQG, 临时沉积物质量基准(interm SQG); ISCV, 临时沉积物质量基准值(interm sediment criteria value); NAWQC, 国家水环境质量基准(national ambient water quality criteria); TEC, 阈值效应浓度(threshold effect concentration); SEL, 严重效应浓度(severe effect level); PEL, 可能效应浓度(probably effect level); TET, 毒性效应阈值(toxic effect threshold);

2) SQC 是以干质量计, SQC_{oc} 是以单位质量的有机碳计; ISCV_{oc} 是以单位质量的有机碳计。

由此可见, 利用相平衡分配法计算非离子有机物淡水沉积物质量基准时, 水生生物急慢性毒性数据的数量与质量起着至关重要的作用。本研究收集了大量的毒性数据, 从中筛选出我国普遍存在的共性物种的相关数据进行基准值计算, 所获得的林丹淡水沉积物质量基准值具有一定的代表性, 可用于初步评估淡水生态系统中沉积物的污染状况, 为全面评估水环境生态风险提供依据。然而, 由于目前数据缺乏, 虽然所选择的物种能够组成较完整的生物区系, 但是有部分敏感物种并未包括其中, 敏感物种慢性毒性数据缺乏的问题尤为突出。在今后的工作中, 应该加强区域敏感物种的筛选和毒性效应研

究。当毒性数据缺乏时,应采用可信、先进的试验方法,对毒性数据进行补充,以获得更加精确的污染物沉积物质量基准值。

3.3 我国各流域沉积物中林丹的定性风险分析

表6总结了我国一些代表性淡水水域的沉积物中林丹的残留浓度。将林丹的残留浓度与推算出的林丹淡水沉积物质量基准进行比较发现,我国大部分地区沉积物中的林丹残留量低于基准值,说明目前我国淡水环境沉积物中的林丹含量基本处于可接受水平,不会对水生生物造成严重危害。但也有个别地区的林丹残留量高于基准值。例如根据王泰等^[44]的研究,紧邻天津大沽化工厂的水体沉积物中六六六(HCHs)的总含量超过 $0.150 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (以干质量计),其中大约15%($0.023 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (以干质量计))为 γ -HCH。这说明此地区沉积物中的林丹可能对水生生物造成危害,应引起更多关注,并分析污染的来源及累积情况,对可能造成的生态风险进行更准确的评估。

表6 我国一些代表性淡水水域的沉积物中林丹的残留浓度

Table 6 Remaining concentrations of lindan in freshwater

sediments from different typical areas of China

表层沉积物来源	林丹残留浓度/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	数据来源
辽河流域	0.04~2.2	文献[19]
海河河口	<23	文献[44]
黄河中下游	未检出~2.43	文献[45]
长江口	0.02~0.08	文献[46]
鄱阳湖入湖口	未检出~0.22	文献[47]
鄱阳湖湖区	0.07	文献[47]
洪湖	未检出~4.77	文献[48]
苏州河	未检出~1.69	文献[49]

我国的沉积物质量基准的研究还处于初级阶段,在目前生物毒性效应数据严重缺乏的情况下,相对于其他方法,利用具有坚实理论基础的相平衡分配法计算非离子有机污染物的淡水沉积物质量基准更为切实可行。本研究对如何利用相平衡分配法计算非离子有机污染物的淡水沉积物质量基准进行了阐述,并计算得到林丹的淡水沉积物质量基准值为 $0.019 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (以干质量计), $1.65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (以单位质量的有机碳计)。将我国部分淡水水域沉积物中林丹残留浓度与推算出的林丹淡水沉积物质量基准进行比较发现,目前我国淡水沉积物中林丹的含量基本处于可接受水平,不会对水生生物造成危害。

通讯作者简介:祝凌燕(1968—),女,博士,教授,博士生导师,主要从事环境科学研究。

参考文献:

- [1] USEPA. An Overview of Sediment Quality in the United States [R]. Washington D C: USEPA, 1987
- [2] USEPA. Sediment Classification Methods Compendium [R]. Washington D C: USEPA, 1992
- [3] 马梅,王子健, Södergren A. 官厅水库和永定河沉积物中多氯联苯和有机氯农药的污染[J]. 环境化学, 2001, 20(3): 238-243
Ma M, Wang Z J, Södergren A. Contamination of PCBs and organochlorinated pesticides in the sediment samples of Guanting Reservoir and Yongding River [J]. Environmental Chemistry, 2001, 20(3): 238-243 (in Chinese)
- [4] 麦碧娴,林峥,张干,等. 珠江三角洲沉积物中毒害有机物的污染现状及评价[J]. 环境科学研究, 2001, 14(1): 19-23
Mai B X, Lin Z, Zhang G, et al. The pollution situation and risk assessment of toxic organic compounds in sediments from Pearl River Delta [J]. Research of Environmental Sciences, 2001, 14(1): 19-23 (in Chinese)
- [5] 李洪,付宇众. 大连湾和锦州湾表层沉积物中有机氯农药和多氯联苯的分布特征[J]. 海洋环境科学, 1998, 17(2): 73-76
Li H, Fu Y Z. Distribution characteristics of organic chlorine pesticide and PCB in the surface sediments in Dalian Bay and Jinzhou Bay [J]. Marine Environmental Science, 1998, 17(2): 73-76 (in Chinese)
- [6] 杨永亮,麦碧娴,潘静,等. 胶州湾表层沉积物中多环芳烃的分布及来源[J]. 海洋环境科学, 2003, 22(4): 38-43
Yang Y L, Mai B X, Pan J, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of Jiaozhou Bay [J]. Marine Environmental Science, 2003, 22(4): 38-43 (in Chinese)
- [7] Crane M. Proposed development of sediment quality guidelines under the European water framework directive: A critique [J]. Toxicology letters, 2003, 142(3): 195-206
- [8] Long E R, Morgan L G. The Potential for Biological Effects of Sediment Sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends Program [R]. Washington D C: United States Department of Commerce / National Oceanic and Atmospheric Administration / National Ocean Service Virginia Tipple, 1990
- [9] Smith S L, MacDonald D D, Keenleyside K A, et al. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems [J]. Journal

- of Great Lakes Research, 1996, 22(3): 624–638
- [10] Long E R. Ranges in chemical concentrations in sediments associated with adverse biological effects [J]. Marine Pollution Bulletin, 1992, 24(1): 38–45
- [11] Di Toro D M, Zarba C S, Hansen D J, et al. Technical basis for establishing sediment quality criteria for non ionic organic chemicals using equilibrium partitioning [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1991, 10(12): 1541–1583
- [12] MacDonald D D, Ingersoll C G, Smorong D E, et al. Development and Evaluation of Numerical Sediment Quality Assessment Guidelines for Florida [R]. Tallahassee: Florida Department of Environmental Protection, 2003
- [13] Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life [R]. Winnipeg: CCM E, 1999
- [14] Gaudet C L, Keenleyside K A, Kentr A, et al. How should numerical criteria be used? The Canadian approach [J]. Human and Ecological Risk Assessment, 1995, 1(1): 19–28
- [15] National Oceanic and Atmospheric Administration. Sampling and Analytical Method of the National Status Trends Program [R]. Silver Spring: National Oceanic and Atmospheric Administration/National Ocean Service/Office of Ocean Resources Conservation and Assessment, 1993
- [16] Hoke R A, Ankley G T, Kosian P A, et al. Equilibrium partitioning as the basis for an integrated laboratory and field assessment of the impacts of DDT, DDE and DDD in sediments [J]. Ecotoxicology, 1997, 6(2): 101–125
- [17] Ankley G T, Mount D R, Berry W J, et al. Use of equilibrium partitioning to establish sediment quality criteria for nonionic chemicals: A reply to Lannuzzi et al [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, 15(7): 1019–1024
- [18] Burton Jr G A. Sediment quality criteria in use around the world [J]. Limnology, 2002, 3(2): 65–76
- [19] Duan L, Zhang N, Wang Y, et al. Release of hexachlorocyclohexanes from historically and freshly contaminated soil in China: Implications for fate and regulation [J]. Environmental Pollution, 2008, 156(3): 753–759
- [20] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(15): 2197–2207
- [21] 张秀芳, 全燮, 陈景文, 等. 辽河中下游水体中多氯有机物的残留调查 [J]. 中国环境科学, 2000, 20(1): 31–35
- Zhang X F, Quan X, Chen J W, et al. Investigation of polychlorinated organic compounds (PCOCs) in middle and lower reaches of Liaohe River [J]. China Environmental Science, 2000, 20(1): 31–35 (in Chinese)
- [22] Wang H, Wang C X, Wu W Z, et al. Persistent organic pollutants in water and surface sediments of Taihu Lake, China and risk assessment [J]. Chemosphere, 2003, 50(4): 557–562
- [23] 祝凌燕, 邓保乐, 刘楠楠, 等. 应用相平衡分配法建立污染物的沉积物质量基准 [J]. 环境科学研究, 2009, 22(7): 762–767
- Zhu L Y, Deng B L, Liu N N, et al. Application of equilibrium partitioning approach to derive sediment quality criteria for heavy metals [J]. Research of Environmental Sciences, 2009, 22(7): 762–767 (in Chinese)
- [24] USEPA. Technical Basis for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms; Nonionic Organics [R]. Washington D C: USEPA, 2003
- [25] Karickhoff S W, Long J M. Protocol for Setting K_{ow} Values [R]. Athens: USEPA, 1996
- [26] Sangster Research Laboratories. LOGKOW (LogP 数据库) [DB/OL]. [2011-04-05]. <http://logkow.cisti.nrc.ca/logkow/>
- [27] Yang W, Duan L, Zhang N, et al. Resistant desorption of hydrophobic organic contaminants in typical Chinese soils: Implications for long term fate and soil quality standards [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(1): 235–242
- [28] Wahid P A, Sethunathan N. Sorption desorption of alpha, beta and gamma isomers of hexachlorocyclohexane in soils [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1979, 27(5): 1050–1053
- [29] Caron G, Suffet I H, Belton T. Effect of dissolved organic carbon on the environmental distribution of nonpolar organic compounds [J]. Chemosphere, 1985, 14(8): 993–1000
- [30] Office of Research and Development Environmental Research Laboratories, USEPA. Guidelines for Deriving Numerical National Water Quality Criteria for the Protection of Aquatic Organisms and Their Uses [R]. Duluth: National Technical Information Service, 1985
- [31] Office of Research and Development and the National Health and Environmental Effects Research Laboratory's Mid Continent Ecology Division, USEPA. ECOTOX Database [DB/OL]. [2011-03]. <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>
- [32] 杨潼, 张甫英. 七种杀虫剂对两种常见水蛭急性毒性效应的研究 [J]. 中国环境科学, 1989, 9(1): 51–55
- Yang T, Zhang F Y. Acute toxicity of 7 pesticides on 2 species of common leeches [J]. China Environmental Science, 1989, 9(1): 51–55 (in Chinese)

- [33] USEPA. Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms; Compendium of Tier 2 Values for Nonionic Organics (EPA/600/R-02-016) [R]. Washington D C: Office of Research and Development, 2008
- [34] Fuchsman P C. Modification of the equilibrium partitioning approach for volatile organic compounds in sediment [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(7): 1532 – 1534
- [35] Karickhoff S W. Organic pollutant sorption in aquatic systems [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 1984, 110(6): 707 – 735
- [36] USEPA. Ambient Water Quality Criteria for Hexachlorocyclohexane. EPA 440/5-80-054 [R]. Springfield: National Technical Information Service, 1980
- [37] Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (Lindan) [R]. Winnipeg: CCME, 1999
- [38] USEPA. Interim Sediment Criteria Values for Non-polar Hydrophobic Organic Contaminants. EPA 800R8100 [R]. Washington D C: Office of Water Regulation and Standards, 1988
- [39] Jones D S, Suter G W, Hull R N. Toxicological Benchmarks for Screening Contaminants of Potential Concern for Effects on Sediment Associated Biota; 1997 Revision [R]. Springfield: National Technical Information Service, 1997
- [40] USEPA. Phase I Sediment Sampling Data Evaluation Upper Columbia River Site Cercla RI/FS [R]. Washington D C: Ecology and Environment, Inc., 2006
- [41] MacDonald D D, Ingersoll C G, Berger T A. Development and evaluation of consensus based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 39(1): 20 – 31
- [42] Persaud D, Jaagumagi R, Hayton A. Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality in Ontario [R]. Toronto, Ontario: Ontario Ministry of the Environment and Energy, 1993
- [43] EC and MENVIQ (Environment Canada and Ministère de l'Environnement du Québec). Interim Criteria for Quality Assessment of St. Lawrence River Sediment. ISBN (662 19849 2) [R]. Ottawa, Ontario: Environment Canada, 1992
- [44] 王泰, 黄俊, 余刚. 海河与渤海湾沉积物中 PCBs 和 OCPs 的分布特征 [J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2008, 48(9): 82 – 85
- Wang T, Huang J, Yu G. Distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediments of the Haihe River and Bohai Bay [J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 2008, 48(9): 82 – 85 (in Chinese)
- [45] 孙剑辉, 王国良, 张干, 等. 黄河中下游表层沉积物中有机氯农药含量及分布 [J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1332 – 1337
- Sun J H, Wang G L, Zhang G, et al. Distribution of organochlorine pesticides in surface sediments from the middle and lower reaches of the Yellow River [J]. Environmental Science, 2007, 28(6): 1332 – 1337 (in Chinese)
- [46] 明玺. 长江口水体中典型有机污染物检测及其生物效应的初步研究 [D]. 上海: 同济大学, 2007: 37 – 48
- Ming X. Detection of typical organic pollutants in Changjiang estuary and preliminary study on their biological effects [D]. Shanghai: Tongji University, 2007: 37 – 48 (in Chinese)
- [47] 黄云, 钟恢明, 刘志刚. 鄱阳湖沉积物中主要有有机氯农药的残留特征 [J]. 江西科学, 2010, 28(3): 336 – 340
- [48] 龚相宜, 祁士华, 吕春玲, 等. 洪湖表层沉积物中有机氯农药的含量及组成 [J]. 中国环境科学, 2009, 29(3): 269 – 273
- Gong X Y, Qi S H, Lv C L, et al. Concentrations and composition of organochlorine pesticides in surface sediments from Hong Lake [J]. China Environmental Science, 2009, 29(3): 269 – 273 (in Chinese)
- [49] 胡雄星, 夏德祥, 韩中豪, 等. 苏州河水及沉积物中有机氯农药的分布与归宿 [J]. 中国环境科学, 2005, 25(1): 124 – 128
- Hu X X, Xia D X, Han Z H, et al. Distribution characteristics and fate of organochlorine pesticide in water sediment of Suzhou River [J]. China Environmental Science, 2005, 25(1): 124 – 128 (in Chinese) ◆