

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019050502

刘俐, 李亚兵, 刘红玲. 太湖保护水生生物 2,4-二氯苯酚基准研究[J]. 环境化学, 2020, 39(7): 1774-1787.

LIU Li, LI Yabing, LIU Hongling. Derivation of water quality criteria of 2,4-dichlorophenol for protection of aquatic life in Tai Lake[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(7): 1774-1787.

太湖保护水生生物 2,4-二氯苯酚基准研究*

刘 俐 李亚兵 刘红玲**

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210023)

摘 要 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)被纳入我国优先污染物名单,同时也是水环境中最常见的氯酚类化合物的一种,而太湖作为中国最大和污染最严重的淡水湖之一,需要针对 2,4-DCP 进行区域水质基准研究为太湖水质改善提供基础数据.通过太湖 8 种本土生物的急性毒性试验并两步外推法补充了相应的慢性毒性数据.结合文献数据建立该化合物的太湖水生生物毒性和 pH 数据库,依据协方差分析得到太湖急慢性双基准(CMC 和 CCC)的 pH 方程式.当 pH=7.8 时,通过传统物种敏感度分布法得到太湖 CMC 和 CCC,分别为 $610.42 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9.80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.此外,水质基准主要是基于实验室能培养、繁育、实验的水生生物的毒性数据推导而来的,和太湖实际生物区系比例难以一致,因此结合太湖生物区系和水质特征,利用物种权重敏感度分布法得到太湖 CMC 和 CCC 值分别为 $584.43 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6.83 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.本研究对科学管理区域水环境中污染物,实现水化学、生态完整性具有一定支撑,对我国 2,4-DCP 区域水质标准的制定有一定的参考价值.

关键词 物种分类群, 物种权重敏感度分布, 最大浓度基准值(CMC), 持续浓度基准值(CCC).

Derivation of water quality criteria of 2,4-dichlorophenol for protection of aquatic life in Tai Lake

LIU Li LI Yabing LIU Hongling**

(State Key Laboratory of Pollution Control & Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract: 2,4-Dichlorophenol is a priority pollutant and one of the most abundant chlorophenols in the aquatic biota of China. It is necessary to conduct a regional water quality criteria study on 2,4-DCP to provide basic data for water quality improvement in Tai Lake, one of the largest and most polluted freshwater lakes in China. To supplement the toxicity data, eight native species were selected to perform acute toxicity tests and further extrapolate chronic toxicity data based on acute threshold concentrations during each duration of acute exposure. The toxicity and pH database of 2,4-dichlorophenol for aquatic organisms in Tai Lake was established based on literature, and the pH-dependent water quality criteria (CMC and CCC) was deduced by covariance analysis. At pH 7.8, CMC and CCC of Tai Lake based species sensitivity distribution were 610.42 and $9.80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. With the toxicity data of aquatic organisms that can be cultured and bred in the laboratory, which was difficult to be consistent with the proportion of the actual regional species of

2019 年 5 月 5 日收稿(Received: May 5, 2019).

* 国家科技重大专项(2018ZX07208001, 2017ZX07301002), 国家自然科学基金(21677073)和国家重点研发项目(2018YFC1801505)资助.

Supported by the Major National Science and Technology Projects of China (2018ZX07208001, 2017ZX07301002), National Natural Science Foundation of China (21677073) and National Key Research and Development Projects of China (2018YFC1801505).

** 通讯联系人, Tel: 13913848504, E-mail: hlliu@nju.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13913848504, E-mail: hlliu@nju.edu.cn

Tai Lake. Therefore, CMC and CCC of Tai Lake were 584.43 and $6.83 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, using the weighted species sensitivity distribution in combination with water characteristics and taxonomic groups distribution in Tai Lake. This study supports the scientific management of pollutants in regional water environment and the realization of water chemistry and ecological integrity. It also provides references for the establishment of water quality standards of 2,4-DCP in China.

Keywords: taxonomic groups, weighted species sensitivity distribution, criterion maximum concentrations, criterion continuous concentrations.

太湖是我国最大的淡水湖,也是污染最严重的湖泊之一.近年来,太湖不仅富营养化严重,水生生物多样性也显著降低,鱼类和底栖生物多样性大量减少,耐污染型藻类逐渐增多,湖泊发展与生态自然演变相反,太湖水生态治理迫在眉睫^[1].水质基准(water quality criteria, WQC)的制定在水环境质量管理、评价、预测和污染控制体系中起着至关重要的作用^[2].大多数发达国家已经建立了一个较为全面的 WQC 系统,并出台了一系列准则^[3-5]、指令^[6]或文件^[7]等.不同的水质特征和生物区系特征推导得出的基准值不同,因而各个国家制定的标准会不尽相同,同一国家不同地区的水质标准也会稍有差别.我国 WQC 的研究刚刚起步,制定适合我国生物区系和水质特征的水生生物基准是我国环境管理的当务之急^[8].

氯酚(CPs)由苯环、—OH 基团和氯原子组成,因其广泛性、持久性、潜在的生物积累性和对水生生物的不利影响而受到越来越多的关注^[9-10].2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)是最常见的氯酚类化合物之一,在我国太湖、洞庭湖和钱塘江均有不同浓度水平的检出^[11],并且对淡水生物有相当大的毒性作用^[12-13],先后被美国和欧盟列入优先监测的污染物名单^[2].Yin 等^[14]最早开展关于我国 2,4-DCP 保护淡水水生生物 WQC 的研究,其推导得出的最大浓度基准值(criterion maximum concentration, CMC)和持续浓度基准值(criterion continuous concentration, CCC)分别为 $1252.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $212.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.考虑到二氯酚结构中含有一OH 基团,水环境的 pH 值会影响氯酚类化合物的电离,Xing 等^[15]研究了 pH 对 2,4-DCP 基准值的影响,并推导得出其 CMC 和 CCC(pH=7.80)分别为 $286.20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $16.30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

在推导区域水环境基准值时,不仅要考虑水化学因子还要考虑区域物种类群.Forbes 等^[16]最早开展物种类群权重研究,根据食物链能量传递,依据不同营养级的物种比例关系赋予权重推导水质基准.随后,基于物种类群权重推导区域水质基准方法的研究逐渐增多^[15,17-18],例如,Wang 等^[18]基于松花江不同物种类群间比例,推导得出的氨氮急性基准值($5.09 \text{ mgTAN}\cdot\text{L}^{-1}$),其相较于 U.S.EPA 方法($7.54 \text{ mgTAN}\cdot\text{L}^{-1}$)和传统物种敏感度法($7.64 \text{ mgTAN}\cdot\text{L}^{-1}$),更能合理保护松花江的水生生物.然而,目前还没有研究同时考虑太湖区域物种分布和水质特征(如 pH)来推导 2,4-DCP WQC 值的报道.

本研究选取 8 种太湖本土生物进行急性毒性试验,补充已有的 2,4-DCP 急性毒性数据集.采用两步外推法,根据急性暴露期间的阈值浓度推导慢性毒性数据^[19],补充太湖慢性数据集.通过协方差分析,得到太湖水生生物毒性数据和 pH 的关系.并针对不同流域水生生物组成结构不同,调研太湖流域浮游植物、水生植物、浮游动物、底栖动物及鱼类组成结构的历史演变,结合 21 世纪初太湖的生物物种组成,采用物种权重敏感度分布法对 2,4-DCP 的保护太湖流域水生生物水质基准进行进一步校验.旨在对我国区域水质基准的推导进行探索,推导出更为合理的保护当今太湖水生生物的 2,4-DCP 区域 WQC 值,为今后更加合理地制订我国区域水质基准提供科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 数据收集

通过美国环保署 EPA-ECOTOX 数据库(<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>)以及 PubMed、Weipu 上已发表的论文搜集太湖本土生物 2,4-DCP 毒性数据,截止 2019-03.数据的准确性、相关性和可靠性遵循美国环境保护局的指导方针^[5]以及加拿大的准则^[4],筛选数据的具体原则如下:

(1)测试生物必须是太湖本土生物.

(2) 生物毒性测试应符合国标^[20]或 OECD^[21] 以及美国 EPA^[5] 的标准。

(3) 收集到的毒性数据应包含暴露时间、pH 以及毒性终点^[5]。急性数据选择半数致死浓度 (Lethal concentration 50, LC_{50}) 或半数有效浓度 (Effective concentration 50, EC_{50}) 作为动植物毒性试验的测试终点; 而慢性数据选择最大无效应浓度 (NOECs) 值作为慢性实验的毒性终点, 当 NOECs 值无法获得时, 可用 EC_{10} 、最大可接受浓度 MATCs/2、最低效应浓度 LOECs $\times 2/5$ 或者 $EC_{50}/5$ 来替代^[3]。

(4) 当一个物种有多个毒性数据时, 优先选择鱼类 96 h、大型蚤等无脊椎动物 48 h 和藻类 24 h 的毒性数据为急性数据^[4]。若慢性毒性终点为非致死效应, 生命周期较短的无脊椎动物应选择暴露时间 >4 d 的数据作为慢性毒性数据, 而生命周期较长则选择暴露时间 >7 d 的数据。若是慢性毒性终点为致死效应, 慢性数据最好选择暴露时间 >14 d 的数据。优先选择使用标准试验方法获得的大型蚤 21 d 毒性数据。为了获得更多有用的数据, 当慢性数据太少时, 可以放宽暴露时间的限制^[5,21]。

为了补充太湖毒性数据, 对太湖 8 种本土生物进行急性毒性试验, 分属于 4 门 6 科, 其中包括 3 种鲤科: 草鱼 *Ctenopharyngodon idellus* (*C. idellus*)、鲫鱼 *Carassius auratus* (*C. auratus*) 和白鲢 *Hypophthalmichthys molitrix* (*H. molitrix*), 黄颡鱼 (鲿科) *Pelteobagrus fulvidraco* (*P. fulvidraco*), 霍普水丝蚓 (颤蚓科) *Limnodrilus hoffmeisteri* (*L. hoffmeisteri*), 摇蚊幼虫 (摇蚊科) *Chironomus larvae* (*Chironomus* sp.), 中华林蛙蝌蚪 (蛙科) the tadpole of *Rana chensinensis* (*R. chensinensis*) 以及三角涡虫 (三角涡虫科) *Dugesia japonica* (*D. japonica*)。通过急性毒性试验, 绘制剂量效应关系曲线, 计算以上生物 48 h 或 96 h 的 LC_{50} 值。通过两步外推法得到慢性毒性数据^[19]。

1.2 急性实验试剂及生物

2,4-DCP (CAS No. 120-83-2, 纯度 99%) 购于美国生命科学与高科技集团公司 Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA)。二甲基亚砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO) 作为助溶剂, 且浓度不能超过 0.05%。实验稀释使用曝气水且曝气时间 >3 d, 其水质参数: pH (8.00 ± 0.14)、溶解氧 (DO) (8.15 ± 0.23) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、碱度 (81.25 ± 2.17) $\text{mg} (\text{CaCO}_3) \cdot \text{L}^{-1}$ 、硬度 (125.50 ± 4.95) $\text{mg} (\text{CaCO}_3) \cdot \text{L}^{-1}$ 、总有机碳 (TOC) $2.55 \text{ mg} (\text{C}) \cdot \text{L}^{-1}$ 。

摇蚊幼虫购于南京当地的花鸟市场。霍普水丝蚓和三角涡虫采集于未污染的池塘, 并在实验前 1 年转移至实验室。鱼和蝌蚪购自南京邻市的溧水淡水渔业研究所。毒性试验前, 除摇蚊幼虫适应期为 2 d 外, 大多数生物至少适应稀释水 2 周。在此期间, 所有测试生物需每日喂食, 喂食后隔几小时换水。毒性试验前两天停止喂养, 及时清理生物粪便、残骸和食物残渣。

1.3 急性毒性试验

所有的急性毒性试验依据美国 EPA 技术指南进行^[5]。选择大小相近的幼体进行急性毒性试验, 初步研究确定浓度范围。除摇蚊幼虫的暴露液不更新, 其他生物的暴露液每 24 h 更新 1 次。每组实验设置 5 个浓度梯度, 同时设置曝气水空白对照和 DMSO 溶剂对照, 3 组平行, 每组平行含 10 个生物。除摇蚊幼虫进行 48 h 暴露, 其他生物都是进行 96 h 的暴露试验。实验光暗比 12:12。鱼类和中华林蛙蝌蚪的培养环境温度为 (23 ± 1) $^{\circ}\text{C}$, 霍普水丝蚓、摇蚊幼虫和中华林蛙蝌蚪为 (20 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 。每 24 h 记录生物存活率和行为抑制情况。所有生物在毒性实验期间不予喂食。

暴露液中 2,4-DCP 实际浓度用安捷伦 1200 公司 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) 配置二极管阵列检测器 (Diode array detector, DAD) 的高效液相色谱 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 检测, 色谱分离柱为 Synchronis-C18 柱 ($150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$; Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA), 柱温 30°C , 以 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速等度进样。

1.4 毒性数据分析

美国 EPA 文件规定推导五氯酚水质基准应考虑 pH 对毒性数据的影响, 并将所有毒性数据校准至 $\text{pH} = 7.8$ ^[22]。Xing 等^[15]也证实氯酚类化合物的毒性与 pH 有显著相关性, 并拟合出毒性数据和 pH 的关系式。Zheng 等^[23]在 Xing 的基础上, 对 pH 和毒性数据的拟合方法进行改进, 很好地提高了拟合度。参考以上文献, 本文的数据处理具体步骤如下:

(1) 首先将毒性数据和 pH 进行“标准化”^[23]: 以物种为单位, 计算每个物种毒性数据的几何平均值, 将该物种原始毒性数据的对数值减去其几何平均值的对数值; 计算每个物种 pH 的几何平均值, 将该物种原始 pH 值减去相应几何平均值。

(2)将标准化后的毒性数据 $\Delta \ln EC_{50}/LC_{50}$ 和 ΔpH 进行协方差分析,求出拟合直线的斜率(M), $\Delta \ln EC_{50}/LC_{50} = M \times \Delta pH$.

(3)利用计算得到的斜率 M ,根据公式 $\ln EC_{50}/LC_{50(pH=7.80)} = EXP(\ln EC_{50}/LC_{50} - M \times (pH - 7.80))$,将毒性数据转换到 $pH=7.80$ 的水平下.

1.5 赋予权重的物种敏感度分布法推导 2,4-DCP 水质基准值

对于传统物种敏感度分布法,通过 Weibull 方法计算累计概率(式 1), P_i 指累计概率, i 是序号, n 是样本量.根据 21 世纪(21st)初太湖的物种组成情况,将太湖中的生物划分为植物(G)、无脊椎动物(I)和脊椎动物(V),对毒性数据按照种平均值进行排序,并在计算累计概率时赋予权重(式 2—4). N 是太湖物种总量; N_G 、 N_I 和 N_V 分别是太湖中植物、无脊椎动物和脊椎动物的数量; g 、 i 和 v 分别指可获得的植物、无脊椎动物和脊椎动物的毒性数据量.

$$P_i = i / (n + 1) \tag{1}$$

$$P_{Gi} = N_G / (N \times g) \tag{2}$$

$$P_{Ii} = N_I / (N \times i) \tag{3}$$

$$P_{Vi} = N_V / (N \times v) \tag{4}$$

用传统 SSD 和加权 SSD 分别推导太湖保护水生生物 2,4-DCP 水质基准值.考虑到推导出的保护 5%的物种不受影响的浓度阈值(HC_5)存在一定的不确定性,因此在计算 WQC 时,通常将 HC_5 除以一个评价因子 2^[17,24].本文使用 CMC 和 CCC 来评价太湖的 WQC,并将其转化为 pH 的线性方程.

1.6 统计学分析

所有 48 h- LC_{50} 和 96 h- LC_{50} 以均值表示,95%置信区间(95% CI).采用 Microsoft Office Excel 2016 和 GraphPad Prism 7 软件整理和计算急慢性毒性数据并绘制 SSD 曲线.急慢性毒性数据(log-transformed)均采用 Kolmogorov-Smirnov 检验方法进行正态性检验.当同一个物种同一个毒性终点有多个毒理数据时,采用浓度的几何均值.拟合 SSD 曲线使用 Log-Normal 方法,拟合优度以 R^2 评价.协方差分析使用 SPSS Statistics(version 24, IBM, New York, USA),通过斜率同质性检验判断自变量与协变量间是否存在交互作用,采用 Levene's 检验方法对各组间因变量残差进行方差齐性检验,Shapiro-Wilk 检验判断各组内因变量残差正态分布情况.

2 结果和讨论(Results and discussion)

2.1 急慢性数据补充结果

实验中对照组死亡率低于 10%.急性毒性数据和预测的慢性毒性数据见表 1.

表 1 太湖 8 种水生生物的 2,4-DCP 急性毒性数据及预测的慢性毒性数据

Table 1 Acute toxicity and predicted chronic toxicity of 2,4-DCP to eight resident aquatic organisms in Tai Lake

物种 Species	暴露时间 Exposure time/d	pH	LC ₅₀ 及 95%置信区间 LC ₅₀ with 95%CI/ ($\mu g \cdot L^{-1}$)	NOEC 预测值 Predicted NOEC/ ($\mu g \cdot L^{-1}$)
霍普水丝蚓 <i>L. hoffmeisteri</i>	4	8.00	20730.00 (19920.00—21590.00)	6332.86
摇蚊幼虫 <i>Chironomus</i> sp.	2	8.00	2050.00 (1760.00—2380.00)	42.12
中华林蛙蝌蚪 <i>R. chensinensis</i>	4	8.00	3910.00 (3150.00—4850.00)	118.69
草鱼 <i>C. idellus</i>	4	8.00	3870.00 (2904.00—5164.00)	760.50
白鲢 <i>H. molitrix</i>	4	8.00	4480.00 (4007.00—5010.00)	1916.46
鲫鱼 <i>C. auratus</i>	4	8.00	4300.00 (3376.00—5478.00)	1027.54
黄颡鱼 <i>P. fulvidraco</i>	4	8.00	3200.00 (2322.00—4408.00)	396.55
三角涡虫 <i>D. japonica</i>	4	8.00	11040.00 (10520.00—11590.00)	2939.03

最敏感的物种是摇蚊幼虫,其 48 h- LC_{50} 值为 $2050.00 \mu g \cdot L^{-1}$;最耐受的物种是霍普水丝蚓,其 96 h- LC_{50} 值为 $20730.00 \mu g \cdot L^{-1}$,其次是三角涡虫,其 96 h- LC_{50} 值为 $11040.00 \mu g \cdot L^{-1}$.其他 4 种鱼类的

96 h-LC₅₀值为 3200.00—4480.00 μg·L⁻¹.中华林蛙蝌蚪的96 h-LC₅₀为 3910.00 μg·L⁻¹.根据两步外推法得到的霍普水丝蚓、摇蚊幼虫、中华林蛙蝌蚪、草鱼、白鲢、鲫鱼、黄颡鱼和三角涡虫的 NOEC 值分别为 6332.86、42.12、118.69、760.50、1916.46、1027.54、396.55、2939.03 μg·L⁻¹.

由于急性试验的时间较短,暴露液每 24 h 更新 1 次,因而仅对暴露液 2,4-DCP 的初始浓度进行测量,结果如下:鱼类(鲫鱼、鲢鱼、草鱼和黄颡鱼)为 0、3.47、4.30、5.00、6.00、7.20 mg·L⁻¹;林蛙蝌蚪为 0、1.00、1.48、2.15、3.18、4.71、6.96、10.00 mg·L⁻¹;三角涡虫为 0、8.00、8.98、10.08、11.31、12.67、14.25、16.00 mg·L⁻¹;霍普水丝蚓为 0、17.36、20.83、25.00、30.00、36.00、43.20、51.84 mg·L⁻¹;摇蚊幼虫为 0、0.74、1.48、3.18、6.00、12.00 mg·L⁻¹.

2.2 2,4-DCP 毒性数据与 pH 关系

结合文献搜集建立了 22 种生物的 2,4-DCP 急性毒性数据库和 16 种慢性毒性数据库,分属于 7 门 16 科(表 2,3).急性毒性数据的 22 种生物包括:脊椎动物 14 种(鱼类 11 种,两栖动物 3 种),无脊椎动物 6 种,植物 2 种.除了斜生栅藻 *Scenedesmus obliquus* (*S. obliquus*)的急性毒性终点为生长抑制,其他大部分生物的终点为致死效应.在 16 种生物的慢性数据中,9 种脊椎动物以生存或死亡为效应终点,5 种无脊椎动物选择生存或生长发育相关的效应作为毒性终点,2 种植物以生长或叶绿素 a 浓度为效应终点.根据收集到的不同 pH 下斜生栅藻(*S. obliquus*)、大型蚤(*D. magna*)和孔雀鱼(*Poecilia reticulata*)的 9 个急性毒性数据(表 2,3 标注*的数据),以物种种类为固定因子,将标准化后的毒性数据和 pH 进行协方差分析,并拟合得到 pH 和生物毒性之间的线性关系(式 5,6;图 1):

$$\ln EC_{50}/LC_{50} = 0.640 \times pH - 0.030 \quad (R^2 = 0.84, P < 0.01)$$

(5)

$$\Delta \ln EC_{50}/LC_{50} = 0.640 \times (7.800 - \Delta pH)$$

(6)

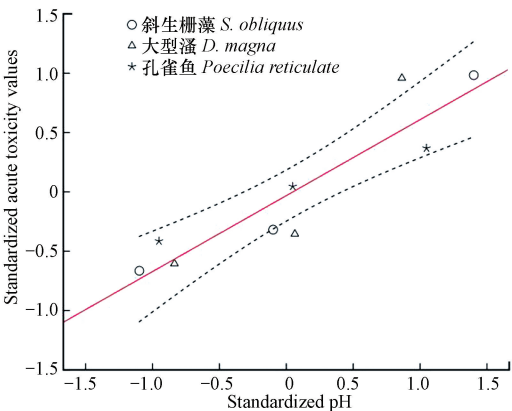


图 1 2,4-DCP 标准化后的急性毒性数据和 pH 之间的关系
(虚线为 95%置信区间)

Fig.1 Relationship between standardized acute toxicity data of 2,4-DCP and standardized pH values
(The dashed lines represent 95% confidence interval)

由图 1 可看出,pH 和 lnEC₅₀/LC₅₀有显著的线性相关性($R^2 = 0.84$),各点基本分布在 95%的置信区间范围内.2,4-DCP 的毒性随着 pH 的升高而增强.各组内的 pH 和 lnEC₅₀/LC₅₀线性关系斜率同质性检验 P 值为 0.42 (>0.05),因此可以说明所有生物的 lnEC₅₀/LC₅₀与 pH 的回归直线平行.Shapiro-Wilk 检验各组 P 值分别为 0.25、0.80、0.70,均大于 0.05,可证明各组内因变量的残差接近正态分布;Levene's 检验的 P 值为 0.49,大于 0.05,说明各组间因变量残差具有等方差性.

Xing 等^[15]推导的二氯酚急性毒性数据与 pH 的关系式为 $\ln EC_{50}/LC_{50} = 0.627 \times pH - 2.657$ ($R^2 = 0.42$, $P = 0.02$).由公式 6 可知,对毒性数据的统一校准只需用到方程式中的斜率值,本文推导得到的斜率为 0.640 与 XING 推导的斜率值 0.627 接近,但拟合度提高了 1 倍, $R^2 = 0.84$.这是由于之前的方法是对 pH 和毒性数据直接进行拟合,而本文中是以各个物种为单位,对 ΔpH 和 $\Delta \ln EC_{50}/LC_{50}$ 进行拟合,更加科学,更能切实地反映问题,同时也大大减少了数据的不确定性^[23].

将本实验所有的毒性数据用公式 6 校准至 pH=7.80^[22],急性毒性数据范围是 1773.41—332133.65 μg·L⁻¹,中位数是 5680.86 μg·L⁻¹;慢性毒性数据范围是 37.06—21246.98 μg·L⁻¹,中位数是 463.88 μg·L⁻¹(图 2).

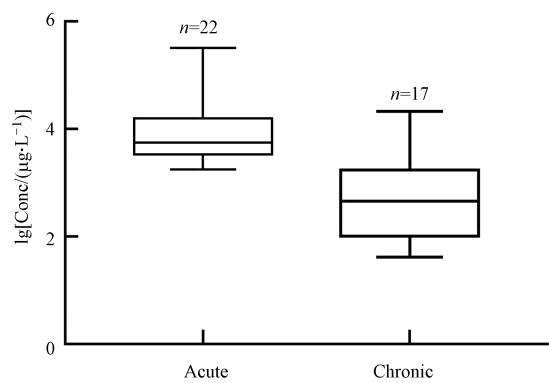


图 2 2,4-DCP 急慢性毒性数据 (pH=7.8)
(n 表示毒性数据量)

Fig.2 Toxicity data of 2,4-DCP used for SSDs (normalized to pH=7.8)
(n is the number of data points)

表 2 太湖生物 2,4-DCP 急性毒性数据

Table 2 Acute toxicity data used to derive WQCs of 2,4-DCP in Tai Lake

物种 Species	方法 Method	暴露时间 Exposure time/d	终点 Endpoint	测试指标 Effect	pH	浓度 Concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	浓度 (pH=7.8) Conc./ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	种几何 平均值 SMAV/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献 Reference
浮萍 <i>L. minor</i>	S, U	3	LC ₅₀	MORT	5.40	59000.00	332133.65	332133.65	[25]
斜生栅藻 <i>S. obliquus</i>	S, U	2	EC ₅₀	GGRT	6.50	13810.00 *	31734.14	40323.43	[15]
	S, U	2	EC ₅₀	GGRT	7.50	19530.00 *	23663.93		[15]
	S, U	2	EC ₅₀	GGRT	9.00	71810.00 *	33315.53		[15]
	S, U	1	EC ₅₀	GGRT	6.50	30160.00	69304.96		[15]
	S, U	1	EC ₅₀	GGRT	7.50	32080.00	38870.39		[15]
	S, U	1	EC ₅₀	GGRT	9.00	137480.00	63782.47		[15]
河蚬 <i>Corbicula fluminea</i>	R, U	4	LC ₅₀	MORT	7.24	19250.00	27547.48	27547.48	[26]
褶叠萝卜螺 <i>Radix plicatula</i>	R, U	4	LC ₅₀	MORT	7.00	3370.00	5623.27	5623.27	[14]
霍普水丝蚓 <i>L. hoffmeisteri</i>	S, U	4	LC ₅₀	MORT	7.00	9890.00	16502.70	17349.32	[14]
	S, U	4	EC ₅₀	MORT	8.00	20730.00	18239.36		本研究
摇蚊幼虫 <i>Chironomus</i> sp.	S, U	2	EC ₅₀	MORT	8.00	2050.00	1803.70	2871.68	本研究
	S, U	4	LC ₅₀	MORT	7.00	2740.00	4572.03		[14]
大型溞 <i>D. magna</i>	S, M	2	LC ₅₀	MORT	8.00	3680.00	3237.86	2743.79	[27]
	S, U	2	LC ₅₀	MORT	7.00	2120.00	3537.49		[14]
	S, U	1	EC ₅₀	IMBL	7.10	3460.00 *	5415.52		[15]
	S, U	1	EC ₅₀	IMBL	8.00	4440.00 *	3906.55		[15]
	S, U	1	EC ₅₀	IMBL	8.80	16530.00 *	8716.14		[15]
	S, U	2	EC ₅₀	IMBL	7.10	763.00	1194.23		[15]
	S, U	2	EC ₅₀	IMBL	8.00	1500.00	1319.78		[15]
	S, U	2	EC ₅₀	IMBL	8.80	1830.00	964.95		[15]
中华大蟾蜍 <i>Bufo bufo gargarizans</i>	R, U	4	LC ₅₀	MORT	7.00	9460.00	15785.19	15785.19	[14]
黑斑蛙 <i>Rana nigromaculata</i>	R, U	4	LC ₅₀	MORT	7.00	9850.00	16435.96	16435.96	[14]
中华林蛙蝌蚪 <i>R. chensinensis</i>	S, U	4	EC ₅₀	MORT	8.00	3910.00	3440.23	3440.23	本研究
草鱼 <i>C. idellus</i>	S, U	4	EC ₅₀	MORT	8.00	3870.00	3405.03	5461.60	本研究
	R, U	4	LC ₅₀	MORT	7.00	5250.00	8760.28		[14]

续表2

物种 Species	方法 Method	暴露时间 Exposure time/d	终点 Endpoint	测试指标 Effect	pH	浓度 Concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	浓度. (pH=7.8) Conc./ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	种几何 平均值 SMAV/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献 Reference
鲫鱼 <i>C. auratus</i>	S, U	4	EC ₅₀	MORT	8.00	4300.00	3783.37	3234.06	本研究
	R, U	4	LC ₅₀	MORT	7.80	7940.00	7940.00		[14]
	F, M	4	LC ₅₀	MORT	7.80	1240.00	1240.00		[28]
	F, M	4	LC ₅₀	MORT	7.00	1760.00	2936.78		[28]
青鱼 <i>Mylopharyngodon piceus</i>	R, NR	4	LC ₅₀	MORT	7.24	4010.00	5738.46	5738.46	[13]
白鲢 <i>H. molitrix</i>	S, U	4	EC ₅₀	MORT	8.00	4480.00	3941.74	3941.74	本研究
细鳞斜颌鲷 <i>Plagiognathops microlepis</i>	R, NR	4	LC ₅₀	MORT	7.24	2480.00	3548.97	3548.97	[13]
斑点叉尾鲷 <i>I. punctatus</i>	F, M	4.5	LC ₅₀	MORT	7.80	1700.00	1700.00	1773.41	[28]
	F, M	4.5	LC ₅₀	MORT	7.80	1850.00	1850.00		[28]
虹鳟鱼 <i>Oncorhynchus mykiss</i>	R, NR	4	LC ₅₀	MORT	6.21	2630.00	7276.02	7276.02	[29]
黄颡鱼 <i>Pelteobagrus fulvidraco</i>	S, U	4	EC ₅₀	MORT	8.00	3200.00	2815.53	2815.53	本研究
孔雀鱼 <i>Poecilia reticulata</i>	R, NR	4	LC ₅₀	MORT	6.00	3483.37 *	11023.18	7794.00	[30]
	R, NR	4	LC ₅₀	MORT	7.00	5520.77 *	9212.10		[30]
	R, NR	4	LC ₅₀	MORT	8.00	7620.79 *	6705.18		[30]
	R, NR	14	LC ₅₀	MORT	6.10	3250.87	9649.66		[31]
	R, NR	14	LC ₅₀	MORT	7.30	4187.94	5767.33		[31]
	R, NR	14	LC ₅₀	MORT	7.80	5915.62	5915.62		[31]
罗非鱼 <i>Tilapia mossambica</i>	R, U	4	LC ₅₀	MORT	7.00	8350.00	13933.02	13933.02	[14]
吉利罗非鱼 <i>Tilapia zilli</i>	R, U	2	LC ₅₀	MORT	6.60	2297.00	4951.07	4951.07	[32]
三角涡虫 <i>D. japonica</i>	S, U	4	EC ₅₀	MORT	8.00	11040.00	9713.58	9713.58	本研究

表 3 太湖生物 2,4-DCP 慢性毒性数据
Table 3 Chronic toxicity data used to derive WQCs of 2,4-DCP in Tai Lake

物种 Species	方法 Method	暴露时间 Exp. time/d	终点 Endpoint	测试指标 Effect	浓度 Conc./ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	NOEC/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	NOEC pH = 7.8/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	种几何 平均值 SMAV/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献 Reference
紫背浮萍 <i>Soiodela polyrhiza</i>	R, M	10	MATC	CHLO	2500.00	7.24	1250.00	1788.80	1788.80	[12]
斜生栅藻 <i>S. obliquus</i>	S, U	3	EC ₁₀	GGRO	9760.00	6.50	9760.00	22427.60	21246.98	[15]
	S, U	3	EC ₁₀	GGRO	15080.00	7.50	15080.00	18271.99		[15]
	S, U	3	EC ₁₀	GGRO	50450.00	9.00	50450.00	23405.77		[15]
河蚬 <i>Corbicula fluminea</i>	R, M	21	MATC	SURV	1410.00	7.24	705.00	1008.88	1008.88	[15]
大型溞 <i>D. magna</i>	R, U	21	MATC	GREP	556.00	7.00	278.00	463.88	463.88	[14]
细螯沼虾 <i>Macrobrachium superbum</i>	R, M	21	MATC	SURV	70.00	7.24	35.00	50.09	50.09	[12]
霍普水丝蚓 <i>L. hoffmeisteri</i>			NOEC	MORT	6218.20	8.00	6218.20	5471.10	5471.10	本研究
中华大蟾蜍 <i>Bufo bufo gargarizans</i>	R, U	30	MATC	WGHT	707.00	7.00	353.50	589.86	589.86	[14]
中华林蛙 <i>R. chensinensis</i>			NOEC	MORT	118.69	8.00	118.69	104.43	104.43	本研究
草鱼 <i>C. idellus</i>	F, U	60	MATC	GREP	707.00	7.00	353.50	589.86	625.31	[14]
		NOEC	MORT		753.41	8.00	753.41	662.89	本研究	
鲫鱼 <i>C. auratus</i>	F, M	8	LC ₀₁	MORT	39.80	7.80	39.80	39.80	82.69	[28]
	F, M	8	LC ₀₁	MORT	48.10	7.80	48.10	48.10		[28]
	R, U	30	MATC	GREP	354.00	7.00	177.00	295.35		[14]

续表3

物种 Species	方法 Method	暴露时间 Exp. time/d	终点 Endpoint	测试指标 Effect	浓度 Conc./ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	NOEC/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	NOEC pH = 7.8/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	种几何 平均值 SMAV/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献 Reference
翘嘴红鲌 <i>Erythroculter ilishaeformis</i>	R, M	28	MATC	GGRO	490.00	7.24	245.00	350.60	350.60	[12]
青鱼 <i>M. piceus</i>	R, NR	28	MATC	GGRO	141.42	7.24	70.71	101.19	100.68	[13]
	R, M	28	MATC	GGRO	140.00	7.24	70.00	100.17		[12]
细鳞斜颌鲴	R, NR	28	MATC	GGRO	282.84	7.24	141.42	202.38	201.36	[13]
<i>Plagiognathops microlepis</i>	R, M	28	MATC	GGRO	280.00	7.24	140.00	200.35		[13]
白鲢 <i>H. molitrix</i>			NOEC	MORT	1891.90	8.00	1891.90	1664.59	1664.59	本研究
黄颡鱼 <i>P. fulvidraco</i>			NOEC	MORT	332.21	8.00	332.21	292.30	292.30	本研究
三角涡虫 <i>D. japonica</i>			NOEC	MORT	2939.03	8.00	2939.03	2585.92	2585.92	本研究
摇蚊幼虫 <i>Chironomus</i> sp			NOEC	MORT	42.12	8.00	42.12	37.06	37.06	本研究

注:方法由暴露类型和化学分析组成.暴露类型:F-流动态;R-定期更新暴露液;S-静态.化学分析:U-未测;M-测量;NR-未报道.暴露终点:EC₅₀-半数有效应浓度;LC₅₀-半数致死浓度;MATC-最大可接受浓度;EC₁₀-10%抑制效应浓度;LC₀₁-1%致死效应浓度;NOEC-最大无作用浓度.效应:MORT-死亡;GGRO-生长;IBML-行为抑制;CHLO-叶绿素;SURV-生存;GREP-繁殖;WGHT-体重;GGRT-一般生长率.标*的物种用于建立毒性和 pH 之间的关系.

Note: Method consists of exposure type and chemical analysis. Exposure type: F-Flow-through; R-Renewal; S-Static. Chemical analysis: U-Unmeasured; M-Measured; NR-Not Reported. Endpoint: EC₅₀-Effective concentration to 50% of test organisms; LC₅₀- Lethal concentration to 50% of test organisms; MATC- Maximum Acceptable Toxicant Concentration; EC₁₀- Effective concentration to 10% of test organisms; LC₀₁- Lethal concentration to 1% of test organisms; NOEC- No observable effect concentration. Effect: MORT-Mortality; GGRO-Growth, general; IBML-Immobility; CHLO- Chlorophyll; SURV- Survival; GREP-Reproduction, general; WGHT-Weight; GGRT-General growth rate. *, species used to establish relationship between toxicity and pH.

2.3 20 世纪 80 年代和 21 世纪初太湖物种组成情况

太湖是我国最大的淡水湖,物种种类丰富,将其物种组成分为 3 大类:植物(浮游植物和沉水植物)、无脊椎动物(浮游动物和底栖动物)和脊椎动物(鱼类),整理太湖 20 世纪 80 年代和 21 世纪初的物种分类及数量(图 3).根据 1980 年中国水产科学院和 1981 年中国科学院南京地理与湖泊研究所的调查研究可知,20 世纪 80 年代太湖水生生物共有 477 种,植物、无脊椎动物和脊椎动物的比例分别为 38%、40%和 22%,其中浮游植物、沉水植物和鱼类占很大比例^[33-35].2010 年,江苏省环境监测中心和中国科学院南京地理与湖泊研究所对太湖 21 世纪初的物种进行了调查,共计 524 种,植物、无脊椎动物和脊椎动物的比例分别为 67%、21%和 11%,其中浮游植物几乎占总物种的三分之二^[36-41].与 20 世纪 80 年代相比,植物所占的比例几乎翻了一倍,而无脊椎动物和脊椎动物的比例均下降一半.

通过太湖流域浮游植物、水生植物、浮游动物、底栖动物及鱼类组成结构的历史演变可知,太湖 21 世纪与上世纪 80 年代相比,污染加剧,铜绿微囊藻、细鳞藻等耐污藻类明显增加,而更为敏感的浮游动物和底栖动物逐渐消失^[33],鱼类数量也逐渐减少^[41],已发展成不健康的“藻型”湖泊,这可能是工业污染和人为干扰等因素所致^[38].

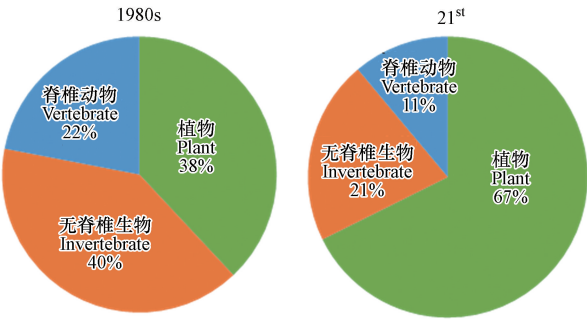


图 3 20 世纪 80 年代及 21 世纪初太湖的物种分布

Fig.3 Distributions of species in 1980s and early 21st in Tai Lake

2.4 2,4-DCP 物种敏感度分布曲线

太湖急性慢性传统 SSD 曲线如图 4 所示.由图 4(a)可知,对 2,4-DCP 急性毒性最敏感的 4 个物种是斑点叉尾鲴(*I. punctatus*)、大型蚤(*D. magna*)、黄颡鱼和摇蚊幼虫.由图 4(b)可知,对 2,4-DCP 慢性毒性最敏感的 4 个物种是摇蚊幼虫、细螯沼虾(*Macrobrachium superbum*)、鲫鱼和青鱼(*M. piceus*).相比之下,鱼类和无脊椎生物对 2,4-DCP 更为敏感^[12],植物最不敏感.在不考虑物种加权的情况下,太湖的 2,4-DCP 急慢性 HC₅ 分别为 1220.84 μg·L⁻¹ 和 19.60 μg·L⁻¹.

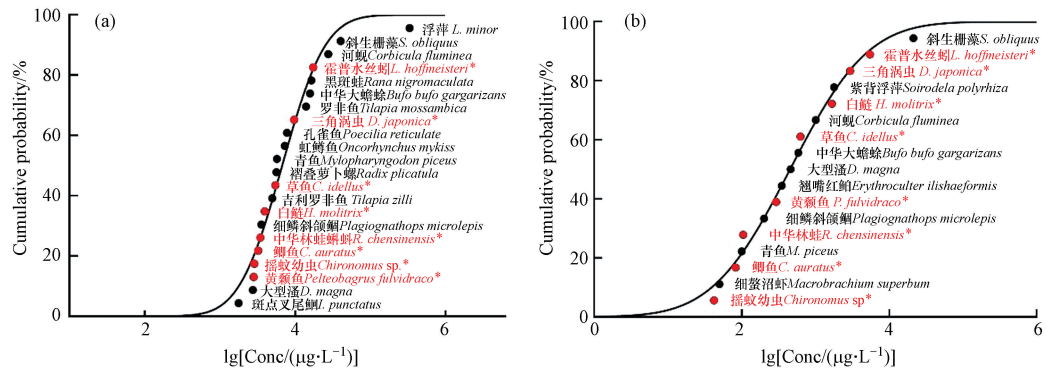


图 4 不考虑太湖生物组成的急性(a)和慢性(b)物种敏感度分布曲线

(* 的物种是本研究实验补充的)

Fig.4 (a) Acute and (b) chronic unweighted SSDs

(* mean these species' toxicity data added by this study)

考虑太湖 21st 初的水生物种组成,对 2,4-DCP 急慢性物种权重敏感度分布曲线拟合,并计算急慢性 HC₅ 分别为 2468.46 μg·L⁻¹ 和 132.57 μg·L⁻¹,而排除植物得到的急慢性 HC₅ 分别为 1168.85 μg·L⁻¹ 和 13.66 μg·L⁻¹ (图 5,表 4).考虑 21st 物种组成的急性毒性阈值几乎是未考虑物种组成的 2 倍,且其慢性阈值远高于未加权的慢性阈值.考虑 21st 初太湖生物组成 (除植物) 推导的急性毒性阈值与未考虑物种组成的急性毒性阈值差别不大,但慢性毒性阈值更低,保护目标更加严格.

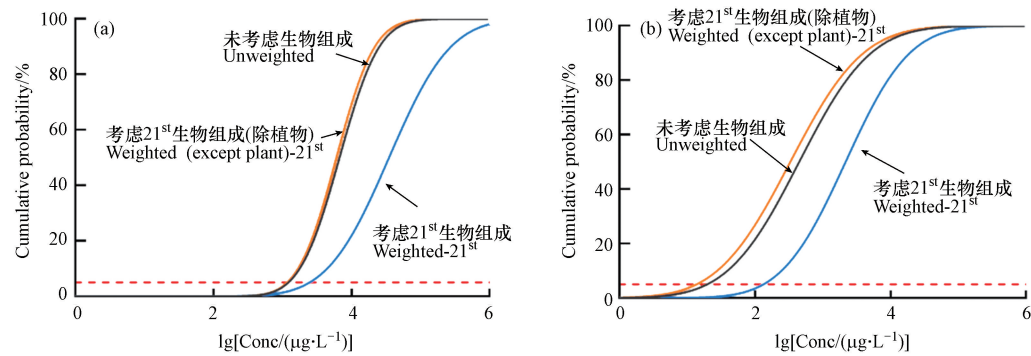


图 5 未考虑太湖物种组成的 SSDs 曲线和考虑权重的 SSDs 曲线 (21st)

(a.急性 SSDs, b.慢性 SSDs, 红色虚线为 HC₅)

Fig.5 Unweighted SSDs and weighted SSDs based on the taxonomic groups of Tai Lake in 21st

(a. acute SSDs, b. chronic SSDs, red dashed line is the HC₅ line)

Wu 等^[42] 结合国外水质基准体系指出我国水质基准制定应与区域生态环境特征相协调.目前我国的水质标准主要参考美国、欧盟等国家的水质标准以及美国部分水生生态基准数据^[43].事实上,中国的水生生态系统和生物多样性与北美不同,对污染物敏感性的生物区系也大不相同.Zhu^[44] 比较了本土和非本土物种分别基于 SSD 对两种典型有机磷农药水质基准值的推导,使用非本土水生生物毒性数据推导我国水生生物基准阈值是存在一定不确定性和风险性的.基于美国水生生物推导得到的硝基苯 CMC 为 7.27 mg·L⁻¹, CCC 为 2.03 mg·L⁻¹,基于中国本土生物推导得到的 CMC 为 0.57 mg·L⁻¹, CCC 为

0.11 mg·L⁻¹ [45].Chen 等[46]利用毒性百分数排序法推导中国甲萘威的淡水水生生物 CMC 和 CCC 均为 2.60 μg·L⁻¹,比美国公布的基准值高约 25% [47].由此可见,水生生物基准具有明显区域性,结合我国本土水生物种来推导水质基准是非常必要的[2,42].

表 4 三种不同情况下推导得到的 SSDs 曲线参数

Table 4 Parameters of SSDs for 2,4-DCP under three different circumstances							
	数量 Number	中位数 Median/ (μg·L ⁻¹)	K-S 正态 性检验 K-S test for normality	方法 Method	HC ₅	拟合优度 R ²	WQCs/ (μg·L ⁻¹)
急性	22	5642.44	0.16	未考虑太湖物种组成	1220.84	0.97	610.42
				考虑太湖 21 st 初物种组成	2468.46	0.94	1234.23
			0.13	考虑太湖 21 st 初物种组成(不包括植物)	1168.85	0.96	584.43
慢性	17	460.18	0.11	未考虑太湖物种组成	19.60	0.99	9.80
				考虑太湖 21 st 初物种组成	132.57	0.92	66.28
			0.13	考虑太湖 21 st 初物种组成(不包括植物)	13.66	0.98	6.83

但是,目前可获得的毒性数据有限,不同种类间生物对化合物敏感性也不同,要想用有限的数据来充分代表一个区域的生态系统,需考虑对化合物敏感性相似的物种赋予相同的权重,计算累计概率,也就是这里的物种权重敏感度分布法,而不是对可获得的有限毒性数据的生物赋予相同权重.Shi 等[17]将水生生物按照植物、无脊椎动物和脊椎动物分类,利用加权 SSD 推导太湖 Cu 的 CMC 和 CCC 分别为 5.30 μg·L⁻¹ 和 3.70 μg·L⁻¹,传统 SSD 推导得到的 CMC 和 CCC 分别为 1.30 μg·L⁻¹和 1.80 μg·L⁻¹;结果表明加权和未加权所计算得到的累计概率是完全不同的,加权更能代表环境中物种的真实比例,推导得到的基准值相对更加合理.Chen 等[48]利用加权 SSD 推导出太湖保护水生生物五氯酚的水质基准值,考虑 21 世纪初物种组成加权推导得到的急慢性 HC₅分别为 104.23 μg·L⁻¹和 21.38 μg·L⁻¹,而未加权 SSD 推导出的急慢性 HC₅分别为 36.22 μg·L⁻¹和 3.48 μg·L⁻¹,相比之下,似乎不考虑加权得到的数值更为保守,这里与本文出现类似情况.

但值得注意的是,根据图 4 可看出,植物大部分都集中在 SSD 曲线上部,对 2,4-DCP 来说不敏感.同时,由太湖水生生物组成结构调查可知,如今,植物所占比例大幅度增大,且均为耐污种.结合以上两点,若推导太湖氯酚类如 2,4-DCP 水质基准时考虑植物,会使 SSD 曲线下方的敏感物种权重过低,从而推导得到的水质基准值偏高,对太湖水生生物欠保护.因此为了尽可能保护更多敏感物种,并将“藻型”湖泊恢复到正常的生态组成,在对它进行加权 SSD 推导水质基准值时,排除植物会更加合适(表 4).该方法同样也适用于那些对植物敏感性较低的其他化合物.由此可见,在对化合物进行物种权重敏感度分布法推导水质基准时考虑区域关键物种及其在物种组成中所占的比例是非常重要的.

2.5 太湖 2,4-DCP 水质基准(WQC)推导

用急性毒性阈值(HC₅)除以评价因子 2,得到 pH = 7.80 时保护太湖水生生物的 2,4-DCP 的 WQC 值(表 4).未考虑太湖水生生物组成时,CMC 为 610.42 μg·L⁻¹,CCC 为 9.80 μg·L⁻¹.考虑 21st的太湖生物组成时,CMC 为 1234.23 μg·L⁻¹,CCC 为 66.28 μg·L⁻¹,考虑太湖 21st物种(除植物)的 CMC 为 584.43 μg·L⁻¹,CCC 为 6.83 μg·L⁻¹.考虑到毒性数据与 WQC 之间的关系,WQC 也可以表示为 pH 的函数[15],CMC 表示急性基准值,CCC 表示慢性基准阈值,如式(7)——(12)所示.

$$CMC_{\text{未考虑物种组成}} = e^{0.640 \times pH + 1.422}$$

(7)

$$CMC_{21st} = e^{0.640 \times pH + 2.126}$$

(8)

$$CMC_{21st \text{ 无植物}} = e^{0.640 \times pH + 1.379}$$

(9)

$$CCC_{\text{未考虑物种组成}} = e^{0.640 \times pH - 2.709}$$

(10)

$$CCC_{21st} = e^{0.640 \times pH - 0.798}$$

(11)

$$CCC_{21st \text{ 无植物}} = e^{0.640 \times pH - 3.071}$$

(12)

保护太湖水生生物 2,4-DCP 水质基准值与 pH 的关系如图 6 所示.中国地表水环境质量标准

(GB3838—2002)中规定,2,4-DCP浓度限值为 $93.00\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20].pH 值为 6—9 时,考虑或未考虑太湖水生生物组成所计算的2,4-DCP急性毒性阈值均在我国地表水环境质量标准(GB 3838—2002)之上,这说明,为了保护太湖水生生物免受事故的不利影响,现行标准可能会导致过度保护.未考虑物种组成和考虑除植物以外的 21st初太湖物种组成所得到的 pH-lnCMC 曲线基本重合.pH 值为 6.00—9.00 时,除 pH 大于 8.35 时的 CCC21st,3 种情况下的2,4-DCP慢性毒性阈值均远低于现地表水环境质量标准(CCC21st>CCC 无权重>CCC21st-无植物),说明现有的地表水环境质量标准基本上不能保护太湖水生生物不受 2,4-DCP 的慢性危害.综上所述,我国现有制定的单一2,4-DCP标准值无法很好地保护太湖水生生物,应该提出两个标准阈值(CMC 和 CCC).

许多发达国家制定水质基准通常不只划定一个数值,例如,美国的水质基准由两个浓度阈值组成(CMC 和 CCC)^[5],而欧盟的环境质量标准包括年平均浓度(AA)及最高容许浓度(MAC)^[6].美国 EPA 对2,4-DCP淡水生物急慢性毒性阈值分别是 $2.02\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.37\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[49].加拿大、欧盟和世界环境组织(WHO)由于缺少2,4-DCP毒性数据,未规定基准值.美国 EPA 规定的急慢性毒性阈值远高于通过这 3 种方法所推导的急慢性毒性阈值(表 4),因此,结合我国水环境特征和水生生物组成制定我国合适的水质基准值是很有必要的.

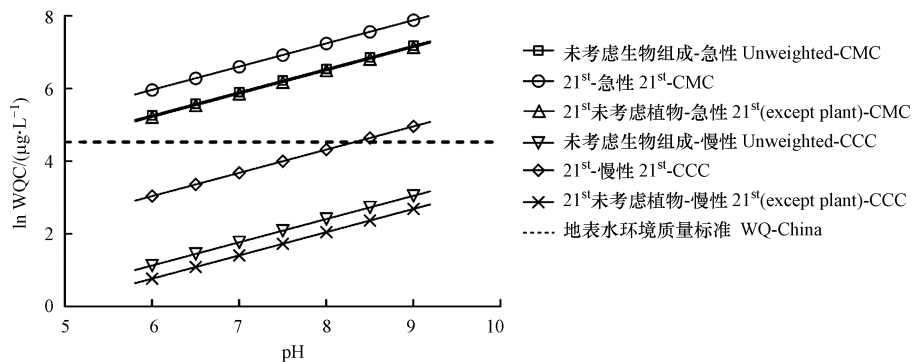


图 6 WQCs 与 pH 的关系

(虚线是地表水环境质量标准(GB 3838—2002)中2,4-DCP的标准限值($0.093\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$))

Fig.6 WQCs expressed as a function of pH

(The dashed line refers to the standard limit of 2,4-DCP ($0.093\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) in Standard GB 3838—2002)

区域水化学因子是影响化合物生物可利用性的重要因素,对于一些毒性会受水化学因子影响的化合物,通常会考虑使用一些模型来研究,从而完善水质基准的制定,例如,推导重金属(如,Cu)水质基准时会利用生物配体模型(BLM)^[50],Brix 等^[51]在 BLM 模型的基础上进一步研究了利用多元线性回归模型(MLR)来推导 Cu 的水质基准.美国 EPA 对五氯酚水质基准的推导考虑了 pH 值的影响,Xing 等^[15]推导了 3 种氯酚(2,4-DCP、2,4,6-TCP 和 PCP)毒性数据和 pH 的关系.本研究推导出依赖 pH 的2,4-DCP 区域水质基准(公式 7—12).Yan 等^[52]对我国淡水生物氨氮基准进行研究,得出以水体 pH 和温度为自变量的氨氮水质基准函数,在 0—30 ℃和 pH 值为 6.50—9.00 时,我国氨氮 CMC 和 CCC 的取值范围为 $0.40\text{—}38.90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.07\text{—}3.92\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,相比美国有着明显不同.由此可知,区域水化学因子已经被广泛纳入基准推导的考虑过程中.

在基准推导的过程中:如毒性数据搜集部分和公式拟合过程都存在着不确定性.虽然本研究通过急性试验补充了太湖部分急慢性毒性数据,但慢性数据量依然不多,对太湖敏感物种的保护还不够全面.基于太湖物种组成的加权 WQC 在一定程度上可以避免由于调查过程中忽略未知物种而导致的过度保护或欠保护,然而该方法不可能为所有物种提供特别准确和可靠的保护,尤其是对我们根本不知道却存在于太湖中的物种.因此需要对太湖本土生物进行更充分的调查,通过实验或者模型来补充本土生物的毒性数据,充分考虑到太湖的生物群.本研究主要是考虑化合物的毒性效应评估,没有考虑对实际环境暴露的评估,因此还应该完善2,4-DCP区域环境背景值的调查,从而为2,4-DCP进行风险评估.

3 结论 (Conclusion)

通过太湖 8 种本土生物的急性毒性试验可知,最敏感的物种是摇蚊幼虫(48 h-LC₅₀ 为 2050.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),最耐受的物种是霍普水丝蚓(96 h-LC₅₀ 为 20730.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。中华林蛙蝌蚪、草鱼、白鲢、鲫鱼、黄颡鱼和三角涡虫的 96 h-LC₅ 分别为 3910.00、3870.00、4480.00、4300.00、3200.00、11040.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

本研究通过筛选太湖中水生生物的 2,4-DCP 毒性数据,针对不同物种毒性数据和 pH 进行协方差分析,接受了所有生物的 $\ln\text{EC}_{50}/\text{LC}_{50}$ 与 pH 的回归直线平行的假设,得到了 2,4-DCP 毒性数据与 pH 的关系: $\ln\text{EC}_{50}/\text{LC}_{50} = 0.640 \times \text{pH} + 0.030$ ($R^2 = 0.84, P < 0.01$),并按照公式将搜集到的太湖水生生物毒性阈值校准至 $\text{pH} = 7.80$ 。

根据太湖湖泊历史演变调查可知,如今,太湖中耐污植物大幅度增多,鱼类减少,为恢复太湖正常的生物组成,结合 pH 和太湖物种组成,以 2,4-DCP 为例探讨太湖区域水质基准的推导。考虑到植物对 2,4-DCP 敏感性较低,且植物占比大,因此采用物种权重敏感度分布法推导水质基准时不考虑植物。由此得到, $\text{pH} = 7.80$ 时,基于太湖 21st 初生物物种组成(除植物)所推导得到的 CMC 为 584.43 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, CCC 为 6.83 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,以此为太湖 2,4-DCP 的保护水生生物基准值的制定提供参考。

参考文献 (References)

- [1] 苏海磊,吴丰昌,李慧仙,等. 太湖生物区系研究及与北美五大湖的比较[J]. 环境科学研究, 2011, 24(12): 1346-1354.
SU H L, WU F C, LI H X, et al. Aquatic biota of taihu lake and comparison with those of the North American Great Lakes[J]. Research of Environmental Sciences, 2011, 24(12): 1346-1354(in Chinese).
- [2] 雷炳莉,金小伟,黄圣彪,等. 太湖流域 3 种氯酚类化合物水质基准的探讨[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(1): 40-49.
LEI B L, JIN X W, HUANG S B, et al. Discussion of quality criteria for three chlorophenols in Taihu Lake[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009, 4(1): 40-49(in Chinese).
- [3] ANZECC, ARMCANZ. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality[R]. Canberra: Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, 2000.
- [4] CCME. A protocol for the derivation of water quality guidelines [R]. Winnipeg, Manitoba: Canadian Council of Ministers of the Environment, 2007.
- [5] U.S.EPA. Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses[R]. Washington DC: National Technical Information Service, 1985.
- [6] E.P., E.U. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council[R]. Official Journal of the European Union, 2008.
- [7] DE B J, CROMMENTUIJN T, VAN L K, et al. Environmental risk limits in the netherlands[J]. Journal of Chemical Research, 2012, 8(8): 518-519.
- [8] YAN Z G, WANG H, WANG Y Z, et al. Developing a national water quality criteria system in China[J]. Water Policy, 2013, 15(6): 936-942.
- [9] 姜东生,石小菜,崔益斌,等. 3 种典型污染物对水生生物的急性毒性效应及其水质基准比较[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 279-285.
JIANG D S, SHI X R, CUI Y B, et al. Acute toxicity of three typical pollutants to aquatic organisms and their water quality criteria[J]. Environmental Science, 2014, 35(1): 279-285(in Chinese).
- [10] CZAPLICKA M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment[J]. Science of the Total Environment, 2004, 322(1-3): 21-39.
- [11] GAO J J, LIU L H, LIU X R, et al. Levels and spatial distribution of chlorophenols - 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of China[J]. Chemosphere, 2008, 71(6): 1181-1187.
- [12] JIN X W, ZHA J M, XU Y P, et al. Derivation of aquatic predicted no-effect concentration (PNEC) for 2,4-dichlorophenol: Comparing native species data with non-native species data[J]. Chemosphere, 2011, 84(10): 1506-1511.
- [13] 金小伟,查金苗,许宜平,等. 氯酚类化合物对青鱼和细鳞斜颌鲴幼鱼的毒性[J]. 环境科学学报, 2010, 30(6): 1235-1242.
JIN X W, CHA J M, XU Y P, et al. Acute and chronic toxicities of three chlorophenols to *Mylopharyngodon piceus* and *Plagiognathops microlepis* at early life stage[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(6): 1235-1242(in Chinese).
- [14] YIN D Q, JIN H J, YU L W, et al. Deriving freshwater quality criteria for 2,4-dichlorophenol for protection of aquatic life in China[J]. Environmental Pollution, 2003, 122(2): 217-222.
- [15] XING L Q, LIU H L, GIESY J P, et al. pH-dependent aquatic criteria for 2, 4-dichlorophenol, 2, 4, 6-trichlorophenol and

- pentachlorophenol[J]. Science of the Total Environment, 2012, 441: 125-131.
- [16] FORBES V E, CALOW P. Species sensitivity distributions revisited: A critical appraisal[J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2002, 8(3): 473-492.
- [17] SHI R, YANG C H, SU R H, et al. Weighted species sensitivity distribution method to derive site-specific quality criteria for copper in Tai Lake, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(22): 12968-12978.
- [18] WANG Y Y, ZHANG L S, MENG F S, et al. Improvement on species sensitivity distribution methods for deriving site-specific water quality criteria[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 22(7): 5271-5282.
- [19] JOHN P G, ROBERT L G. Recent developments in and intercomparisons of acute and chronic bioassays and bioindicators [J]. Environmental Bioassay Techniques and their Application, 1989, 188-189(1): 21-60.
- [20] 国家环境保护局科技标准司. 水质-物质对淡水鱼(斑马鱼)急性毒性测定方法(GB/T 13267—1991)[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.
- MEPPRC. Water quality-determination of the acute toxicity of substance to freshwater fish (*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan)[S]. Beijing: China Standards Press, 1992(in Chinese).
- [21] OECD. OECD guideline for testing of chemicals-*Daphnia* sp., acute immobilisation test. Guideline[R]. Paris, France: OECD Environment Directorate, 2004.
- [22] U.S.EPA. Ambient water quality criteria for PCP[R]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency, 1986.
- [23] ZHENG L, LIU Z, YAN Z, et al. pH-dependent ecological risk assessment of pentachlorophenol in Taihu Lake and Liaoh River[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 135: 216-224.
- [24] KOOIJMAN S. A safety factor for LC50 values allowing for differences in sensitivity among species[J]. Water Research, 1987, 21(3): 269-276.
- [25] BLACKMAN G E, PARKE M H, GARTON G. The physiological activity of substituted phenols. I. Relationships between chemical structure and physiological activity[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1955, 54(1): 45-54.
- [26] 金小伟, 查金苗, 许宜平, 等. 3 种氯酚类化合物对河鲢的毒性和氧化应激[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(6): 816-822.
- JIN X W, CHA J M, XU Y P, et al. Toxicity and oxidative stress of three chlorophenols to freshwater clam *Corbicula fluminea*[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009, 4(6): 816-822(in Chinese).
- [27] KIM K T, LEE Y G, KIM S D, et al. Combined toxicity of copper and phenol derivatives to *Daphnia magna*: Effect of complexation reaction[J]. Environment International, 2006, 32(4): 487-492.
- [28] BIRGE W J, BLACK J A, BRUSER D M. Toxicity of organic chemicals to embryo-larval stages of fish[R]. Washington DC: U.S. EPA, 1979.
- [29] KENNEDY C J. Toxicokinetic studies of chlorinated phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. TDX, 1990, 4(5): 487-514.
- [30] SAARIKOSKI J, VILUKSELA M. Relation between physicochemical properties of phenols and their toxicity and accumulation in fish[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1982, 6(6): 501-512.
- [31] HANS K. Quantitative structure activity relationships in fish toxicity studies Part 2: The influence of pH on the QSAR of chlorophenols[J]. Toxicology, 1981, 19(3): 209-221.
- [32] YEN J H, LIN K H, WANG Y S. Acute lethal toxicity of environmental pollutants to aquatic organisms[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2002, 52(2): 113-116.
- [33] CHEN L Q, LIU Y. Ecological succession and sustainable development in Taihu Lake[J]. Journal of East China Normal University(Natural Science), 2003, 1(4): 99-106.
- [34] 倪勇, 朱成. 太湖鱼类志[M]. 上海: 科技出版社, 2005.
- NI Y, ZHU C D. Fishes of the Taihu Lake[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2005 (in Chinese).
- [35] 孙顺才, 黄漪平. 太湖[M]. 北京: 海洋出版社, 1993.
- SUN S C, HUANG Y P. Taihu Lake[M]. Beijing: Ocean Press, 1993 (in Chinese).
- [36] GONG Z J, QIN B Q, CAI Y J. Community structure and diversity of macrozoobenthos in Lake Taihu, a large shallow eutrophic lake in China[J]. Biodiversity Science, 2010, 18(1): 50-59.
- [37] LIU W L, HU W P, CHEN Y G. Temporal and spatial variation of aquatic macrophytes in west Taihu Lake[J]. Acta Ecologica Sinica, 2007, 27(1): 159-170.
- [38] XU H S, ZHANG Y. Spatial and temporal variation in the composition of phytoplankton species in Taihu Lake[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2012, 4(6): 38-41.
- [39] ZHENG B H, TIAN Z Q, ZHANG L, et al. The characteristics of the Hydrobios' distribution and the analysis of water quality along the west shore of Taihu Lake[J]. Acta Ecologica Sinica, 2007, 27(10): 4214-4223.
- [40] ZHU S Q. Ichthyological survey of lake Taihu during 2002-2003[J]. Journal of Lake Sciences, 2004, 16(2): 120-124.
- [41] ZHU S Q, LIU Z W. Changes of the fish fauna and fish yield analysis in Lake Taihu[J]. Journal of Lake Sciences, 2007, 19(6): 664-669.

- [42] WU F, MENG W, ZHAO X, et al. China embarking on development of its own national water quality criteria system[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(21): 7992-7993.
- [43] 张彤,金洪钧. 丙烯腈水生生态基准研究[J]. *环境科学学报*, 1997, 17(1): 75-81.
ZHANG T, JIN H J. Water quality criteria of acrylonitrile[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1997, 17(1): 75-81 (in Chinese).
- [44] 朱岩. 两种典型有机磷农药的水生生物基准研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2017: 15-29.
ZHU Y. A research of aquatic life water quality criteria for two organophosphorus pesticides[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2017: 15-29 (in Chinese).
- [45] WU F, MENG W, ZHANG R, et al. Aquatic life water quality criteria for nitrobenzene in freshwater[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(1): 1-10.
- [46] 陈曲,郭继香,孙乾耀,等. 甲萘威的淡水水生生物水质基准研究[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(1): 84-91.
CHEN Q, GUO J X, SUN Q Y, et al. Aquatic life ambient freshwater quality criteria for carbaryl in China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(1): 84-91 (in Chinese).
- [47] U.S.EPA. Final national recommended ambient water quality criteria for carbaryl[R]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency, 2012.
- [48] CHEN Y, YU S Y, TANG S, ET AL. Site-specific water quality criteria for aquatic ecosystems: A case study of pentachlorophenol for Tai Lake, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 541: 65-73.
- [49] U. S. EPA. Ambient water quality criteria for 2, 4-dichlorophenol [R]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency, 1980.
- [50] ZHANG Y H, ZANG W C, QIN L M, et al. Water quality criteria for copper based on the BLM approach in the freshwater in China[J]. *Plos One*, 2017, 12(2): e01701505.
- [51] BRIX K V, DEFOREST D K, TEAR L, et al. Use of multiple linear regression models for setting water quality criteria for copper: A complementary approach to the biotic ligand model[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(9): 5182-5192.
- [52] 闫振广,孟伟,刘征涛,等. 我国淡水生物氨氮基准研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(6): 1564-1570.
YAN Z G, MENG W, LIU Z T, et al. Development of freshwater aquatic life criteria for ammonia in China[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(6): 1564-1570 (in Chinese).