

海水水质评价标准的制订方法

陈 心 俞 晓

(交通部第三航务工程设计院)

随着世界上对水质标准研究的深入,各国提出了不同的制订水质标准的方法。特别是在对海水水域的环境保护问题渐为人们重视后,制订了许多专为保护海水水体的水质评价标准。美国在实施了1976年的水质评价标准后,对悬浮物、重金属、生化需氧量、油类及酯类、酚、pH值等基本得到控制,这就保证了部分水生生物的生存。由于含毒废水会使水生生物慢性中毒乃至死亡,而人或动物长期食用这种含毒生物,会产生慢性疾病,甚至致癌;此外,由于人类在海水中进行娱乐活动等,人体直接接触海水,也会造成影响,为此美国在1981年由环境保护局(EPA)颁发了第二代水质评价标准,并于1982年修正了其中部分标准。

本文就美国海水水质评价标准制订方法及有关问题进行介绍。

一、制订海水水质评价标准的新概念

新的海水水质评价标准主要对象是含毒物质。

除了用数值的形式来表示某种标准外,还可采用叙述性的说明来表达。

新的海水水质评价标准,对水生生物及人类社会利用的水体只提供一个保护范围,并不打算对各类水生生物提供百分之百的保护。但要考虑使其中的绝大部分种类,处于平衡及健康发育的状态。

海水水质评价标准除了常规的物理、化学分析外,还大量引入了水生生物试验,因此使

试验的范围扩大,并增加了其复杂性。

水质评价标准不是一个强制值,但它可以用来发展强制值,如水质标准及排放标准。在制订强制值标准时,尚应考虑社会的因素、合理合法性、经济性,并要考虑水力学、环境和物质的分析化学、从实验室数据到用于现场条件的外推方法,以及可行数据与应保护种类之间的关系。

二、海水水质评价标准的制订方法

(一) 制订海水水质评价标准所考虑的因素

我国在过去制订水质标准时,沿用了苏联的最高允许浓度方法。在新的海水水质评价中则引入了引起水生生物急性及慢性中毒的标准,同时也要考虑浓度与作用时间的关系。

为了取得水生生物的急性及慢性中毒值,首先要取得水生生物的急性中毒值,水生动物的慢性中毒值,水生植物的中毒值和水生生物的最终残留量等。在取得这四个数据资料后,用最终急性中毒值定出评价标准中的最大允许浓度值;再把水生动物的慢性中毒值、水生植物的中毒值及水生生物残留量中最小的一个数值作为24小时的平均允许浓度。

(二) 海水水质评价标准的制订方法

1. 最终急性值的制订

(1) 某种物质与其对20种水生生物急性(短期)中毒的对应量值,定为最终急性值。如果急性值适用于20种以下的水生生物,那么这标准可能偏低;反之,若适用于20种以上,

标准又可能偏高。在目前为统一标准起见,暂时以20种水生生物试验作为定值。

(2) 根据美国试验和材料学会(AS-TM) E729-80文件中的“用鱼类、大的脊椎动物和两栖类动物导出的急性毒性试验”和E729-60文件中的“实际用来导出双壳类软体动物四个种类幼体的急性毒性试验”导出急性毒性试验。在这种试验中,不能把饲料加入试验溶液,以免影响试验结果。同时,一般情况下,也不把胚胎试验引入这种试验。因为通常这是一个敏感的发育期。

(3) 提出的急性值应适用于各类水生生物,因此只有下列种类的急性毒性资料对水生生物可以采用。

对溞类、枝角类的初孵幼体和第二或第三阶段的蚊子幼虫,根据固定的48小时半数致死浓度(LC₅₀)值定出48小时的半数生物受影响浓度(EC₅₀)值。

根据对双壳类软体动物(如蚌、贻贝、螺和扇贝),藤壶、海胆、龙虾、蟹、小虾和鲍鱼的胚胎幼体48—96小时的LC₅₀值,定出48—96小时的生物EC₅₀值。

根据螺壳体在沉积物的减少,定出96小时的生物EC₅₀值。

(4) 对水生生物来讲,在一种物质有毒性影响时,可以看出它与水质特性有关。如对淡水水生生物,它与硬度有关;对海水水生生物,它与水的含盐量有关。因此在制订最终急性值公式时,应体现出与水质特性的关系。

(5) 对于一些重要的水生生物,如一个娱乐或商业用途的水生生物,从水流试验得到的急性中毒几何平均值比已知的急性中毒值小。这时应把这几何平均值用作最终急性值。

(6) 最终急性值的计算公式。根据两个以上的急性毒性的数据点,求出急性斜率。再根据所有有意义的急性斜率求出其算术平均值,即可得到计算平均急性斜率(V)。计算水质特性值对毒性值的影响,用水质特性值的自然对数表示。求出最终截距值(Z)。最终急性值可用下式表示:

$$e^{V \ln(\text{水质特性值}) - \ln Z}$$

2. 最终慢性值的制订

最终慢性值的计算方法与上述最终急性值的计算方法相似。也可用最终急性值与最终慢性值的比值去除以已知的最终急性值求得。(有些水生生物无法求出其最终慢性值)

(1) 根据不同生命阶段进行测试。全部生命周期的中毒测试:在一个生命周期内,把一个种类的水生生物分成若干群。使每一个群生存于不同毒性浓度的海水中。为保证测试整个生命阶段,必须从胚胎或初孵幼体开始(一般在出生不到48小时。对溞类要求不到24小时),以后经历成熟和繁殖阶段。对于鱼类,测试时间不得少于24天(鲑鳟类为90天),直到下一代孵化出为止。对鱼类还必须分析幼鱼和成鱼的成活率和生长率,成鱼的成熟期,每条雌鱼的产卵、孵化情况和胚胎的成活率(这仅对鲑鳟类)。对溞类则必须分析成活率和雌溞的幼期情况。若上述生长率、繁殖率和成活率很低的话,这种结果是不能采用的。

部分生命周期的中毒测试:把一个种类的水生生物分成几个群,放在毒性浓度不同的海水中。对于一年多能达到性成熟阶段的鱼类,整个测试可在不到15个月内完成。把鱼放在含毒物质的水中,观察从幼体开始,再经过成熟及繁殖阶段。直到孵化出下一代为止。整个测试完成时间不少于24天(鲑鳟类为90天),同时分析幼鱼和成鱼的生长率。

早期生命阶段的中毒测试:对一种鱼类在早期生命阶段试验饲养28—32天(鲑鳟类后期孵化期为60天)。早期生命阶段是指从受精卵起,再经历胚胎、幼体和早期幼鱼几个过程。通过分析生长率和成活率而获得数据。若全部和部分生命周期测试结果适用的话,就可不再采用早期生命阶段的测试。

(2) 计算最终慢性值所注意的有关因素。经过一次慢性中毒的测试,通过取上限值和下限值的几何平均值求得慢性中毒值。须对八种以上水生生物的每一种类的慢性中毒值,均求出其几何平均值。水生生物的慢性中毒与

水质特性有关的话,则尚应考虑水质特性值对最终慢性值的影响。对商业或娱乐来讲是较重要的种类,其平均慢性值低于最终慢性值时,这测得的平均慢性值就作为最终慢性值。

计算急性、慢性中毒比值。某些物质对所有种类的水生生物,其比值是一样的。但有些物质,当急性值提高这比值也相应提高。若急性、慢性比值在0.01以内,那么把计算所得值作为该种类的急性、慢性比值;若急性、慢性比值随着急性值增加而变大,以急性值最接近最终急性值的数值来计算急性、慢性比值。

(3) 最终慢性值的计算公式

$$e^{L \ln(\text{水质特性值}) + \ln R}$$

式中, L为平均慢性斜率; R为最终慢性截距。

3. 最终植物值

通过有害物质对水生植物的毒性试验测定,用以比较水生植物和动物对这种物质的相对敏感性。

最终植物值是一种浓度值。在96小时或稍长一点的时间用海藻类做的测试中,或用水生丝状植物做的慢性中毒试验中,当超过最终植物值时,会减慢植物生长(可通过测定叶绿素及干重来得出结论)。

在对一种植物的中毒试验中,选择最低的植物值作为最终植物值。

4. 最终残留量

制订最终残留量的目的,是为了防止商业性或娱乐性的重要水生生物,处于超过美国食品及药物管理局(FDA)所规定的水平。此外,为了防止野生动物(如鱼类、鸟类)因吞食水生生物而造成明显的有害影响。

(1) 制订最终残留量所考虑的因素。生物浓度因子(BCF): BCF是水生生物部分或全部体内有害物质浓度与该机体所生活过的水

体中有害物质浓度相除而得到的商。在实验室中, BCF值测定时,要求被测定的物质浓度处于稳定状态,且要试验28天。这里所说的稳定状态是指,在两天或更长的时间内BCF值无明显变化。若在稳定状态下,BCF值对某种水生生物不合用时,就要以28天的试验来测定。

最大允许组织浓度: 最大允许组织浓度,美国食品及药物管理局是根据其对鱼肝油、鱼或甲壳类动物等食用物品的作用水平而定,或是在野生生物饲养中,在观察它们的生长或繁殖的基础上而得出的最大食物摄入量。

类脂物百分比: 由于有害物质会溶于类脂类物质,而增加附加的残留量值,因此要求提出适宜的类脂物百分比。在海水水质评价标准中,此值为16%。

(2) 最终残留量公式。在试验中,一个种类的最小残留量值,可以定为最终残留量值。

残留量 =

$$\frac{\text{最大允许组织浓度}}{\text{平均标准化BCF值} \times \text{合适的类脂物百分率}}$$

通过以上叙述即可得到最大允许浓度及24小时平均允许浓度。其具体数值详见附表。

(三) 获得水生生物生命评价标准所要求的其它条件

1. 用海洋生物作急性试验,至少要提出八个种类。其中,两种不同的鱼类;五种不同的无脊椎水生动物;必须包括糠虾(Mysidae)或对虾(Penaeidae)中的一种或全部;一种无脊椎动物是与节足动物不同的。

2. 为求得急性、慢性比值,至少要提供三种水生动物。其中,一种是鱼类;一种是无脊椎动物;一种是海洋动物。

美国海水水质评价标准表¹⁾($\mu\text{g/L}$)

序 号	项 目	海 水 水 质 评 价 标 准			探 测 极 限
		24 小 时 平均浓度	最大浓度	其 它	
1	苡	710	970	500 (海藻中毒值)	3
2	丙烯醛		55		2
3	丙烯腈				100
4	艾氏剂		1.3		0.003
	狄氏剂	0.0019	0.71		0.003
5	锑	1600(淡水)	9000(淡水)	610 (水藻中毒值)	3
6	砷		508		3
7	石棉				100000根纤维/升
8	苯		5100	对某种鱼类为700	0.2
9	联苯胺				0.05
10	铍				0.3
11	镉	4.5	59		4
12	四氯化碳		50000		0.007
13	氯丹	0.004	0.09		0.04
14	1,2,4,5-四氯苯	129	160		(参考值0.001)
15	氯乙烷类				
	1,2-二氯乙烷		113000		(参考值0.006)
	1,1,2-三氯乙烷		31200		0.005
	1,1,2,2-四氯乙烷		9020		0.006
	五氯乙烷	281	390		
	六氯乙烷		940		0.001
16	2,3,5,6-四氯苯酚		440		(参考值10)
17	氯萘类		7.5		0.015
18	氯代烷酯类				
19	氯仿				(参考值1.9)
20	2-氯酚				(参考值0.1)
21	铬(三价)	18	1260		7
22	铜	4	23		6
23	氰化物	2	30		5
24	DDT		0.13		0.016
	TDE		3.6		
	DDE		14		0.016
25	二氯苯		1970		0.009
26	二氯联苯胺				0.1
27	1,1-二氯乙烯		224000		0.006
28	2,4-二氯苯酚				2.1
29	二氯丙烷类	3040	10300		0.006
30	2,4-二甲酚				1.7
31	2,4-二硝基甲苯		590	在浓度为370时, 海藻细胞大量减少	0.06

(续上表)

序号	项 目	海 水 水 质 评 价 标 准			探 测 极 限
		24 小 时 平均浓度	最大浓度	其 它	
32	1,2-二苯肼				10
33	硫脲	0.0087	0.034		0.005
34	异狄氏剂	0.0016	0.037		0.009
35	乙苯		430		10
36	萤蒽	16	40		0.05
37	卤代醚类				(参考值0.06)
38	卤代甲烷类	6400	12000	在浓度为11500时, 海藻 细胞减少	(参考值0.01)
39	七氯				0.002
40	六氯丁二烯				0.001
41	六六六原药		0.34		(参考值0.002)
42	六氯环戊二烯		7.0		0.001
43	异佛尔酮		129000		5
44	铅	25	668		42
45	汞	0.1	3.7		0.4
46	萘		2350		2.5
47	镍	7.1	140		15
48	硝基苯		6680		5
49	硝基苯酚类		4850		(参考值7)
50	亚硝胺类		3300000		
51	五氯苯酚	34	53		10
52	酚		5800		
53	酞酸酯类		2944	在浓度为3.4时, 一种海 藻中毒	
54	多氯联苯类	0.03	10		(参考值0.1)
55	多核芳香烃类				(参考值0.04)
56	硒	54	410		75
57	银		2.3		7
58	四氯乙烯	450	10200		0.007
59	铊		2130		1
60	甲苯		6300		10
61	毒杀芬		0.07		0.4
62	三氯乙烯		2000		0.005
63	氯乙烯				0.01
64	锌	58			2
65	四氯二苯-对二酚				0.03

1) 此海水水质评价标准系1982年经过修正后的标准。

(参考文献略)