

我国淡水生物氨氮基准研究

闫振广, 孟伟*, 刘征涛, 余若祯

(中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 主要采用美国水生生物基准技术, 结合美国氨氮水质基准数学模型, 利用我国水生生物的氨氮毒性数据, 对我国淡水生物氨氮基准进行了研究. 共搜集了 35 种淡水生物的氨氮急性毒性数据和 7 种慢性毒性数据, 得出的氨氮水质基准表现为以水体 pH 值和温度为自变量的函数, 在 pH 6.5~9.0、温度 0~30℃ 的取值范围内, 我国氨氮急性和慢性基准的数值范围分别为 0.403~38.9 mg·L⁻¹ 和 0.0664~3.92 mg·L⁻¹. 相对于美国, 急性基准的取值区间发生“收缩”, 慢性基准的取值区间则“整体上移”. 利用荷兰物种敏感度分布法进行的验证比较表明, 美国水质基准技术计算结果更具参考价值. 研究结果为制定我国氨氮水质基准和标准提供了参考.

关键词: 氨氮; 水生生物; 水质基准; 水质标准; 物种敏感度分布

中图分类号: X821 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)06-1564-07

Development of Freshwater Aquatic Life Criteria for Ammonia in China

YAN Zhen-guang, MENG Wei, LIU Zheng-tao, YU Ruo-zhen

(Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: The freshwater aquatic life criteria for ammonia in China were developed using toxicological data of Chinese species according to the U. S. guidelines combined with the mathematical model for ammonia criteria. Acceptable data including acute effects of ammonia on 35 species and chronic effects on 7 species are available. The derived ammonia criteria were described as functions with two arguments of pH and temperature. When the values of pH and temperature were evaluated to be 6.5-9.0 and 0-30℃, respectively, the range of acute and chronic ammonia criteria were 0.403-38.9 mg·L⁻¹ and 0.0664-3.92 mg·L⁻¹, respectively. Comparing with the U. S. national ammonia criteria, the value of acute ammonia criteria in China was “contracted”, while the value of chronic criteria was “upshifted”. The Dutch criteria method of species sensitivity distribution was used to derive the ammonia criteria for validation, and the results showed that the U. S. criteria technique is more reliable. The results provide important information for the study of water quality criteria and standard for ammonia in China.

Key words: ammonia; aquatic organism; aquatic life criteria; water quality standard; species sensitivity distribution

水质基准是制定水质标准的科学依据, 目前针对我国水域的水质基准研究较少^[1-8], 我国现行水质标准主要依据国外水质基准数值确定, 但水质状况与生物区系的不同会造成水质基准的明显差异, 因此, 依据我国国情开展水质基准研究已经成为我国水环境管理的迫切需求.

氨氮在我国地表水中广泛存在^[9], 非离子氨是氨氮生物毒性的常见表现形式^[10-12]. 但是在某些水质条件下, 铵离子对氨氮的毒性也有显著的贡献, 因此, 制定氨氮水质基准时, 经常考虑总氨氮而不仅仅是非离子氨^[13]. 美国在 1976 年颁布的水质基准《红皮书》^[14] 中, 对氨氮基准的研究相对简单, 基于评估因子法 (assessment factor, AF) 以非离子氨的形式规定了氨氮基准, 后续分别在 1985 年、1998 年和 2009 年基于方法学的改进与毒性数据的充实对氨氮基准进行了修订, 在最新的氨氮基准文件^[13] 中, 利用基于物种敏感度分布 (species sensitivity distribution, SSD) 原理的双值基准技术, 结合数学经

验模型对总氨的基准进行了推算.

SSD 技术属于统计外推法, 是制定水质基准的主流方法, 于 20 世纪中后期独立起源于美国和欧洲^[15], 美国 SSD 技术的数学模型基础为对数-三角函数分布, 经 Erickson 等^[16] 修订加入非参数计算方法后, 成形于 1985 年颁布的基准技术指南^[17] 中, 据其原理可称之为物种敏感度排序法 (species sensitivity rank, SSR). 欧洲的 SSD 理论起源于 Kooijman 对外推安全因子的研究^[18], 经不断修正, 目前分为基于对数-正态分布^[19] 和对数-逻辑斯蒂函数分布^[20] 2 种方法. 在 SSD 模型中, 设污染物对生物的效应浓度小于等于危害浓度的概率为 p (hazardous concentration, HC_p), 在 HC_p 浓度下, 生

收稿日期: 2010-06-28; 修订日期: 2010-11-04

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07526-003); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (2007KYYW15)

作者简介: 闫振广 (1972~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为水质基准与生态毒理学, E-mail: zgyan@craes.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: mengwei@craes.org.cn

境中 $(100 - p)\%$ 的生物是相对安全的, HC_5 经常用来推算水质基准. SSD 理论早期的研究是分散的, 1990 年, 世界经济合作与发展组织(OECD)综合了相关研究成果, 对 SSD 做了明确定义, 同时认可了基于 3 种不同概率分布模型的 SSD 技术. 在进行水质基准推算时, 美国 SSR 法主要关注低值的敏感物种, 从而可以降低高值区间拟合背离产生的误差^[21].

本研究广泛搜集了我国淡水生物氨氮急、慢性毒性数据, 并测定了氨氮对我国特有物种稀有鮎鲫的急性毒性, 依据美国 SSR 法^[17]对我国氨氮水质基准进行了分析, 并基于荷兰 SSD 技术对研究结果进行了验证, 以期为我国氨氮水质基准和标准的制定提供参考.

1 材料与方法

1.1 数据搜集与筛选

搜集迄今已发表的急、慢性氨氮毒性数据(截至 2009 年 2 月), 数据来源包括美国国家环保局(USEPA)的 ECOTOX 毒性数据库、美国氨氮基准文件^[13]和中国知网, 依据 EPA 基准技术指南^[17], 剔除非中国物种数据和不符合水质基准技术要求(如无对照试验、暴露时间不规范、无相关水质因子数据、稀释水不合格、试验设计不规范及差异过大的可疑数据等)的数据. 另外, 本研究氨氮数值均以氮的含量表示.

1.2 稀有鮎鲫急性氨氮毒性试验

试验用鱼由中国科学院生态环境研究中心王子健课题组赠送, 鱼龄 1 个月左右, 体长 (15.72 ± 1.62) mm, 在本实验室驯养 7 d 以上. 用分析纯氯化铵配制浓度为 4 000 mg/L 的母液, 试验浓度由母液稀释而成, 氯化铵试验浓度设置为 0、196、274、384、538 和 753 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 每组放鱼 7 条, 设置 3 个平行组. 试验温度 $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$, 水浴控温, 试验 pH 范围为 7.49 ± 0.13 , DO 范围为 (6.44 ± 0.43) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 试验时容器加盖, 每 24 h 换水 80%, 换水前后检测氨氮浓度, 波动在 20% 以内为合格.

1.3 数据分析

主要参照美国 SSR 法^[17], 对氨氮毒性数据根据物种敏感度进行排序, 选取符合技术要求的 4 属毒性数据进行最终毒性值的推算, 继而借鉴美国氨氮基准^[13]的数学经验模型, 直接采用模型中的普适性参数, 并根据我国物种的毒性数据对特异性参数进行修正, 获得我国氨氮基准函数. 另外, 采用荷兰公

共健康与环境研究所(RIVM)开发的基于 SSD 原理的 ETX2.0 风险评估软件^[22]推算氨氮基准对上述结果进行验证.

2 结果与分析

2.1 稀有鮎鲫急性暴露试验

测试终点为 96-h LC_{50} , 统计方法为直线回归法, 回归方程为 $Y = 3.46X - 11.206$ ($r = 0.9862$, $n = 21$), 计算得到 96-h LC_{50} 为 113.09 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7.49$). 根据 pH 值关系式对数据进行转换, 得到 pH 为 8.0 时, 96-h LC_{50} 等于 47.07 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (数据转换方法见文献^[13], 因鱼类的氨氮毒性与温度无关^[13], 仅依据 pH 外推关系式转换), 将试验结果纳入表 1.

表 1 我国水生动物的氨氮 GMAV 排序¹⁾

Table 1 Ranked GMAVs of ammonia on freshwater animals in China

序号	物种	拉丁名	GMAV / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	SMAV / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
1	河蚬	<i>Corbicula fluminea</i>	6.018	6.018
2	中华鲟	<i>Acipenser sinensis</i>	10.40	10.40
3	静水椎实螺	<i>Lymnaea stagnalis</i>	13.63	13.63
4	中华绒螯蟹	<i>Eriocheir sinensis</i>	14.30	14.30
5	孔雀鱼	<i>Poecilia reticulata</i>	17.38	17.38
6	大口黑鲈	<i>Micropterus salmoides</i>	20.03	20.03
7	模糊网纹溇	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	20.64	20.64
8	克氏原螯虾	<i>Procambarus clarkii</i>	21.23	21.23
9	老年低额溇	<i>Simocephalus vetulus</i>	21.98	21.98
10	大型溇	<i>Daphnia magna</i>	24.25	24.25
11	鲤鱼	<i>Cyprinus carpio</i>	24.74	24.74
12	圆形盘肠溇	<i>Chydorus sphaericus</i>	25.01	25.01
13	金鳞 细鳞大麻哈鱼	<i>Oncorhynchus aguabonita</i> <i>Oncorhynchus gorbushcha</i>	25.60	26.10
	银鲑	<i>Oncorhynchus kisutch</i>		42.07
	虹鳟	<i>Oncorhynchus mykiss</i>		20.27
14	霍甫水丝蚓	<i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	26.17	19.30
15	蓝鳃太阳鱼 绿色太阳鱼	<i>Lepomis macrochirus</i> <i>Lepomis cyanellus</i>	29.23	26.17
16	杂交条纹鲈 金眼石鲈 条纹石鲈	<i>Morone saxatilis</i> × <i>chrysops</i> <i>Morone chrysops</i> <i>Morone saxatilis</i>	31.55	24.34
				16.35
				33.52
				57.32
17	亚东鱒 大西洋鲑	<i>Salmo trutta</i> <i>Salmo salar</i>	31.83	23.75
				42.66
18	斑点叉尾鮰	<i>Ictalurus punctatus</i>	33.14	33.14
19	正颤蚓	<i>Tubifex tubifex</i>	33.30	33.30
20	夹杂带丝蚓	<i>Lumbriculus variegatus</i>	33.64	33.64
21	溪红点鲑	<i>Salvelinus fontinalis</i>	36.40	36.40
22	尼罗罗非鱼	<i>Oreochromis niloticus</i>	36.98	31.73
	莫桑比克罗非鱼	<i>Oreochromis mossambicus</i>		43.11
23	稀有鮎鲫	<i>Gobiocypris rarus</i>	47.07	47.07
24	食蚊鱼	<i>Gambusia affinis</i>	51.07	51.07
25	欧洲鳗鲡	<i>Anguilla anguilla</i>	51.94	51.94
26	无鳞甲三刺鱼	<i>Gasterosteus aculeatus</i>	65.53	65.53
27	黄 鲮	<i>Monopterus albus</i>	809.6	809.6

1) SMAV 为种平均急性值 (species mean acute value); 表中中华鲟的毒性数据来自文献^[23], 稀有鮎鲫的毒性数据为本文试验获得, 其他毒性数据及其原始文献参见文献^[13]

2.2 急性毒性数据

我国淡水动物的氨氮急性毒性数据如表 1 所示,共 27 属,最敏感的 4 属生物包括 1 种节肢动物、2 种软体动物和 1 种鱼类(中华鲟),最敏感的生物是河蚬,最不敏感的是黄鳝,两者的属平均急性值(genus mean acute value, GMAV)相差 100 多倍.另外,表中没有水生昆虫的毒性数据,根据美国氨氮基准文件^[13],计算时需假设一个相对不敏感的昆虫属参与计算.

2.3 慢性毒性数据

氨氮慢性毒性数据排序结果如表 2 所示,共 7 属,最敏感的 4 属生物除一个“贝类平均值”外,全是鱼类.差异最大的毒性数据之间(“贝类平均值”与模糊网纹蚤)相差不到 20 倍.

表 2 我国水生生物的氨氮 GMCV 排序¹⁾

Table 2 Ranked GMCVs of ammonia on freshwater animals in China

序号	物种	拉丁名	GMCV /mg·L ⁻¹	SMCV /mg·L ⁻¹
1	“贝类平均值”	—	<0.914	—
2	蓝鳃太阳鱼	<i>Lepomis macrochirus</i>	2.852	1.349
	绿色太阳鱼	<i>Lepomis cyanellus</i>		6.030
3	鲤鱼	<i>Cyprinus carpio</i>	6.815	6.815
4	白斑狗鱼	<i>Esox lucius</i>	8.401	8.401
5	斑点叉尾鮰	<i>Ictalurus punctatus</i>	8.805	8.805
6	大型溞	<i>Daphnia magna</i>	12.38	12.38
7	模糊网纹蚤	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	12.82	12.82

1) GMCV 为属平均慢性值(genus mean chronic value),SMCV 为种平均慢性值(species mean chronic value);表中毒性数据及其原始文献参见文献^[13];“贝类平均值”为文献^[13]中所有贝类 GMCV(也是最小的 3 个 GMCV)的几何平均值,分别是 *Lampsilis* (<0.3443)、*Villosa* (<0.9805)、*Musculium* (<2.260),此三属贝中国都未报道,但因为贝类数据对于氨氮基准非常关键,权且引入

2.4 我国氨氮水质基准推算

2.4.1 急性基准

由表 1 中最敏感的 4 属 GMAV 计算得最终急性值(final acute value, FAV) 为 7.733 mg·L⁻¹,基准最大浓度(criteria maximum concentration, CMC) 等于 FAV 的 1/2,经计算为 3.867 mg·L⁻¹,比最小的 GMAV(6.018 mg·L⁻¹) 低 35.7%,因此,CMC 公式系数为 0.643. 由表 1 可知,对氨氮最敏感的 4 属生物中有 3 属无脊椎动物和 1 属鱼类,根据美国氨氮基准数学模型^[13],CMC 公式采用无脊椎动物的温度外推关系,但最大值不能超过最敏感鱼类(中华鲟)的 GMCV 乘以 0.643 的值. 综上,我国氨氮 CMC 基准公式为:

$$CMC = 0.643 \times \left(\frac{0.0489}{1 + 10^{7.204 - pH}} + \frac{6.95}{1 + 10^{pH - 7.204}} \right) \times \text{MIN}(10.40, 6.018 \times 10^{0.036 \times (25 - t)})$$

式中,pH 是水体酸碱度,t 为水体温度(摄氏度),7.024 是氨氮急性毒性达到一半时的 pH 值(pH_T),0.036 是无脊椎动物的急性温度斜率,0.0489 和 6.95 为合成参数,与极限 pH 下的氨氮毒性值有关,以上参数均由美国氨氮基准直接采用;0.643 为公式系数,10.40 是最敏感鱼类的 GMCV,6.018 是最小的 GMCV,这 3 个参数为依据我国物种毒性数据修正而得. 上式可进一步简化为:

$$CMC = \left(\frac{0.0314}{1 + 10^{7.204 - pH}} + \frac{4.47}{1 + 10^{pH - 7.204}} \right) \times \text{MIN}(10.40, 6.018 \times 10^{0.036 \times (25 - t)})$$

2.4.2 慢性基准

由表 2 中最敏感的 4 属 GMCV 计算最终慢性值(final chronic value, FCV) 等于 0.459 mg·L⁻¹,比最敏感的“贝类平均值”(0.914 mg·L⁻¹) 低 49.8%,因此基准连续浓度(criteria continuous concentration, CCC) 公式系数为 0.502. 与 CMC 公式同理,CCC 公式也采用无脊椎动物的温度外推关系,但最大值不能超过最敏感鱼类(太阳鱼)的 GMCV 乘以 0.502 的值. 综上,我国氨氮 CCC 基准公式为:

$$CCC = 0.502 \times \left(\frac{0.0676}{1 + 10^{7.688 - pH}} + \frac{2.912}{1 + 10^{pH - 7.688}} \right) \times \text{MIN}(2.852, 0.914 \times 10^{0.028 \times (25 - \text{MAX}(t, 7))})$$

式中,pH 和 t 含义同上,7.688 为氨氮慢性毒性的 pH_T,0.0676 和 2.912 为合成参数,与极限 pH 下的毒性值有关,以上参数均由美国氨氮基准直接引用;0.502 为公式系数,2.852 为最敏感鱼类的 GMCV,0.914 是最小的 GMCV,这 3 个参数为依据我国物种毒性数据修正而得. 根据文献^[13],温度 > 7℃ 时,无脊椎动物的慢性温度斜率为 0.028, < 7℃ 时,毒性不再随温度变化,为一常数. 本公式温度外推部分(MIN 项)的最大值为 2.917 mg·L⁻¹ (t = 7℃ 时),大于最敏感鱼类的 GMCV,因此,在公式中设定 MIN 项. 上式可进一步简化为:

$$CCC = \left(\frac{0.0339}{1 + 10^{7.688 - pH}} + \frac{1.46}{1 + 10^{pH - 7.688}} \right) \times \text{MIN}(2.852, 0.914 \times 10^{0.028 \times (25 - \text{MAX}(t, 7))})$$

2.4.3 基准分析

(1) CMC 的外推

我国氨氮 CMC 随温度和 pH 值外推的关系如图 1 所示,当温度 < 18.4℃ 时,CMC 等于 6.69

mg·L⁻¹,此时限制因素为鱼类,无脊椎动物获得充分保护,CMC 不随温度改变而改变;当温度 > 18.4℃时,随温度增高,CMC 变小,此时限制因

素为无脊椎动物,鱼类获得充分保护;CMC 随 pH 值增大而变小,pH 8.0 之前,斜率较大,之后逐渐变小.

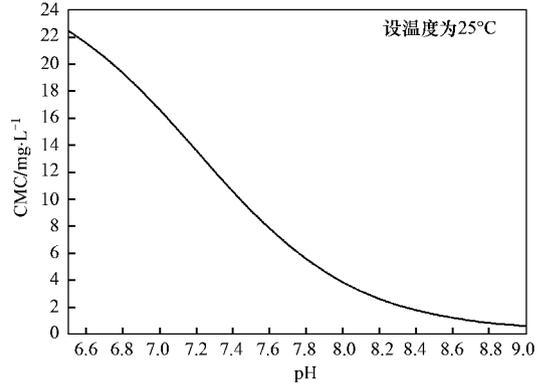
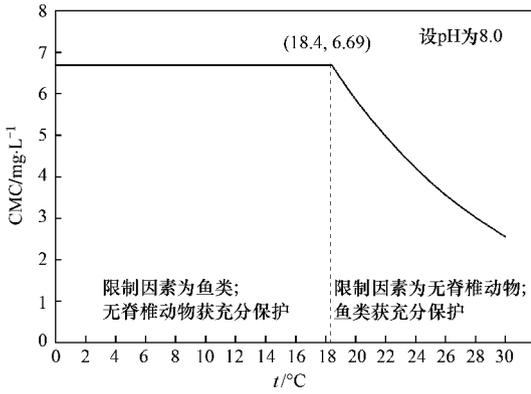


图1 我国氨氮 CMC 随温度和 pH 的外推

Fig.1 CMC extrapolated across a temperature gradient at pH = 8.0 or a pH gradient at 25°C

(2) CCC 的外推

我国氨氮 CCC 随温度和 pH 值外推的关系如图 2 所示,当温度 < 7.4℃时,CCC 等于 1.43 mg·L⁻¹,此时限制因素为鱼类,无脊椎动物获得充分保护,

CCC 不随温度改变而改变;当温度 > 7.4℃时,随温度增高,CCC 变小,此时限制因素为无脊椎动物,鱼类获得充分保护;CCC 随 pH 值的外推关系略呈倒 S 型,随 pH 值增大而减小.

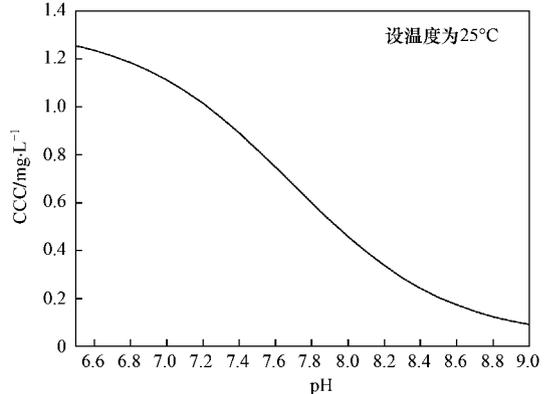
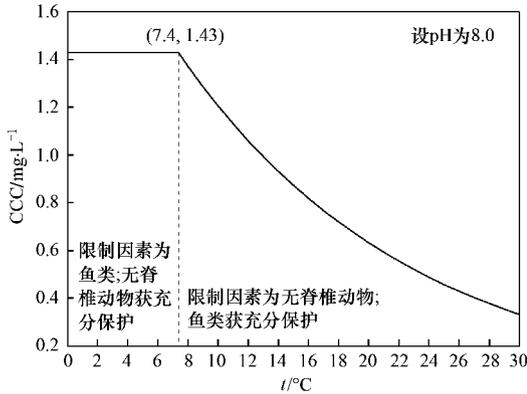


图2 我国氨氮 CCC 随温度和 pH 的外推

Fig.2 CCC extrapolated across a temperature gradient at pH = 8.0 or a pH gradient at 25°C

(3) 中国和美国氨氮基准比较

将不同的温度和 pH 值代入氨氮基准公式,可得不同水质条件下的我国淡水生物氨氮基准值,将其与美国同类数据^[13]对比,结果如表 3 所示.

表 3 中国和美国氨氮水质基准对比¹⁾

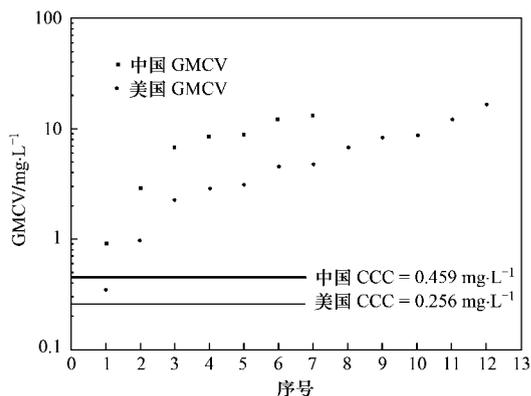
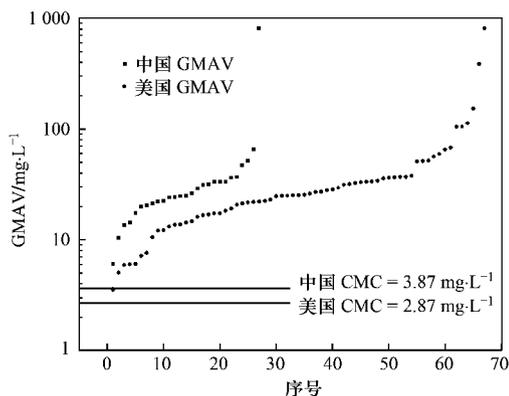
Table 3 Comparison of ammonia criteria in China and the United States

国家	CMC/ mg·L ⁻¹	CCC/ mg·L ⁻¹
中国	0.403 ~ 38.9	0.066 4 ~ 3.92
美国	0.299 ~ 57.0	0.037 1 ~ 2.24

1) 表中数据对应 pH 值 6.5 ~ 9.0 和温度 0 ~ 30°C

由上述比较可知,不同的水体温度和 pH 值条件下,氨氮水质基准差别很大,如在水体 pH 6.5 ~ 9.0 及温度 0 ~ 30°C 的范围内,中国氨氮基准值的差异可达数十倍至上百倍,美国氨氮基准值差异更大,可达数十倍至数百倍.中国的氨氮 CMC 相对于美国来说,取值区间发生“收缩”,即低值比美国的低值高,但高值比美国的高值低;中国氨氮 CCC 的取值区间与美国相比则“整体上移”,即低值比美国的低值高,高值也比美国的高值高,中美水生生物分布的

差异造成了以上变化. 具体来说, 基准的差异取决于物种毒性数据的总量和最敏感的 4 属数据, 美国氨氮 CMC 和 CCC 的推算分别采用了 67 属和 12 属数据^[13], 而中国氨氮 CMC 和 CCC 推算只分别采用了 27 属和 7 属数据, 具有明显差异; 另外, 美国氨氮基准推算采用的最敏感 4 属数据的数值大大低于中国氨氮基准采用的最敏感 4 属数据数值, 以上因素造成了中美氨氮基准具有较明显差异.



图中数据均已调整至 25℃ (无脊椎动物) 和 pH 8.0 (全部水生生物)

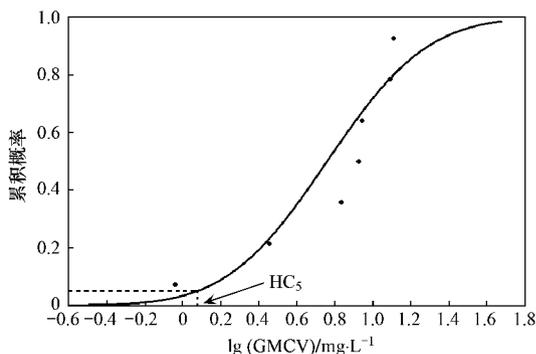
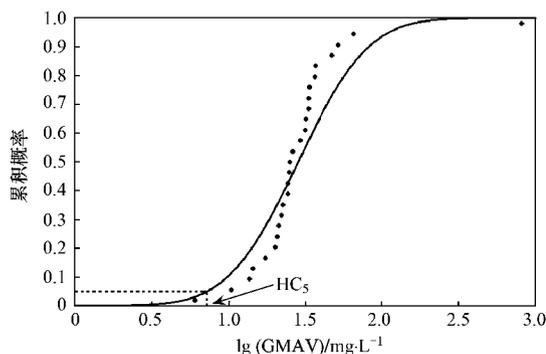
图 3 中国和美国的氨氮基准对水生生物的保护水平对比

Fig. 3 Comparison of protective level of ammonia criteria in China and the United States

(5) 荷兰 SSD 法推算我国氨氮水质基准

为与美国 SSR 法进行比较, 利用 RIVM 开发的 ETX 2.0 风险评估软件对我国氨氮基准进行推算, 结果如图 4 所示, 急性毒性的 HC₅ 对应的 FAV 值为 7.11 mg·L⁻¹ (95% 置信区间为 4.33 ~ 10.2 mg·L⁻¹), CMC = FAV/2 = 3.56 mg·L⁻¹ (pH 8.0,

温度 25℃), 与 SSR 法推算结果 (3.87 mg·L⁻¹) 相比, 非常接近; 慢性数据的 HC₅ 对应的 FCV 值为 1.10 mg·L⁻¹ (95% 置信区间为 0.225 ~ 2.39 mg·L⁻¹), CCC = FCV = 1.10 mg·L⁻¹ (pH 8.0, 温度 25℃). 与同样条件下 SSR 法推算结果 (0.459 mg·L⁻¹) 相比, 差异比较明显.



HC₅ 对应于能保护 95% 的水生生物的毒性值

图 4 荷兰 SSD 法推算我国氨氮基准

Fig. 4 Ammonia criteria in China calculated using Dutch criteria method of SSD

3 讨论

构成氨氮水质基准函数的 2 个关键要素是经验

模型公式和参数, 其中 pH 外推经验公式主要基于氨氮在水体中存在的 2 种形式, 非离子氨和铵离子的联合毒性数据分析而来, 温度外推经验公式是通

通过对氨氮毒性随温度变化的数据的分析而得,各种参数通过数据分析得到。

关于 pH 值外推经验公式,从美国 1985 年和 1999 年颁布的国家氨氮基准文件^[24, 25] 和 Erickson^[26] 的评述中可知,急性毒性的 pH 外推公式由 4 个物种的氨氮毒性数据推导而得,其中除黑头软口鲶外其他 3 个物种(虹鳟、银鲑和淫类)在中国都有分布,4 个物种的氨氮急性毒性随 pH 值变化的趋势相似,即使不计入黑头软口鲶的数据,最终得出的经验公式也基本相同。氨氮慢性毒性随 pH 值变化的经验公式与急性相同,只需依据慢性毒性数据调整参数即可^[25]。

pH 值外推经验公式中主要涉及 3 个参数,1 个是根据毒性数据推算的氨氮毒性值,另外 2 个分别是合成参数(2 个)和 pH_T 值,其含义见前所述。美国 1999 年氨氮基准文件中急性毒性的合成参数和 pH_T 值是依据黑头软口鲶、虹鳟、银鲑、水蚤、小口黑鲈、蓝鳃太阳鱼、对虾、斑点叉尾鮰、白鲈、虹鳟、带丝蚓、摇蚊和绿钩虾的急性毒性数据分析而得,慢性的合成参数和 pH_T 值是依据小嘴鲈鱼和模糊网纹淫的数据分析得到,以上大部分急性数据的物种在我国都有分布,因此急性的合成参数和 pH_T 值可以直接适用于我国。慢性数据物种中的小嘴鲈鱼虽然非我国物种,但美国 1999 年和 2009 年氨氮基准文件中都采用了相同的急、慢性合成参数和 pH_T 值,没有进行重新分析,说明这 2 个参数具有较大的普适性,而且目前也没有 pH 值对我国其他水生生物的氨氮慢性毒性的影响数据可以利用。因此,综上所述,本研究依据我国物种的毒性数据对 pH 值外推公式中的第 1 个参数(氨氮毒性值)进行了修正,另外 2 个参数(合成参数和 pH_T 值)直接采用。

据研究,温度对鱼类的氨氮毒性基本没有影响,因此温度外推经验公式仅描述了温度对于无脊椎动物氨氮毒性的影响,其主要参数包括 4 项:最敏感鱼类毒性数据、最敏感的水生生物毒性数据、急性温度斜率和慢性温度斜率。前两项都可以根据中国物种进行修正,后两项参数在美国 1999 年和 2009 年的氨氮基准文件中都分别取值 0.036 和 0.028,是基于温度对氨氮毒性的影响的分析得出的,涉及的物种包括膀胱螺(*Physa gyrina*)、端足类(*Crangonyx pseudogracilis*)、指甲蛤(*Musculium transversum*)、旋节螺(*Helisoma trivolvis*)、二栉水虱(*Asellus recovitzai*)、石蛾(*Philarctus quaeris*)、伊米奈斯螯虾(*Orconectes immunis*),其中绝大多数都不是我国物

种,但目前我国也没有相关文献数据可以利用,因此,本研究对美国温度斜率参数数值权且直接采用。

从美国 SSR 法与荷兰 SSD 法推算氨氮基准的结果比较来看,两者得出的 CMC 很接近,但 CCC 具有一定差异,这是因为急性数据比较充沛,因此得到的 CMC 确定性较高,但慢性数据较为缺乏,从图 4 可以看出,在慢性数据的高值区域,SSD 曲线明显偏离数据点,导致 CCC 的确定性降低。值得注意的是荷兰 SSD 法得到的 CCC($1.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)不能为最敏感的“贝类平均值”(0.914 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)提供充足的保护,因此比较而言,SSR 法得到的结果更具参考价值,前人研究^[16, 21] 也表明 SSR 法主要关注低值区间可以相对忽略高值区间数据拟合背离带来的误差。

综上所述,至少对于我国氨氮水质基准研究而言,可以美国 SSR 法为主,均衡欧盟 SSD 法计算结果确定基准数值。

4 结论

(1)我国氨氮水质基准表现为以水体 pH 值和温度为自变量的函数。相对于美国,我国国家氨氮 CMC 的取值区间发生“收缩”;CCC 取值区间则“整体上移”。在 0 ~ 30℃ 和 pH 6.5 ~ 9.0 的取值范围内,我国国家氨氮 CMC 和 CCC 的取值范围分别为 0.403 ~ 38.9 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.0664 ~ 3.92 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2)至少对于我国氨氮水质基准研究而言,可以美国 SSR 法为主,均衡欧盟 SSD 法对基准定值。

参考文献:

- [1] 孟伟, 闫振广, 刘征涛. 美国水质基准技术分析与中国相关基准的构建[J]. 环境科学研究, 2009, 22(7):757-761.
- [2] 闫振广, 孟伟, 刘征涛, 等. 我国淡水水生生物镉基准研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(11):2393-2406.
- [3] 张红振, 骆永明, 章海波, 等. 基于人体血铅指标的区域土壤环境铅基准值[J]. 环境科学, 2009, 30(10):3036-3042.
- [4] 罗茜, 查金苗, 雷炳莉, 等. 三种氯代酚的水生态毒理和水质基准[J]. 环境科学学报, 2009, 29(11):2241-2249.
- [5] 闫振广, 孟伟, 刘征涛, 等. 我国典型流域镉水质基准研究[J]. 环境科学研究, 2010, 23(10):1221-1228.
- [6] 吴丰昌, 孟伟, 宋永会, 等. 中国湖泊水环境基准的研究进展[J]. 环境科学学报, 2008, 28(12):2387-2393.
- [7] 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.
- [8] Wu F C, Meng W, Zhao X L, et al. China embarking on development of its own national water quality criteria system[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(21):7992-7993.

- [9] 张学青, 夏星辉, 杨志峰. 黄河水体氨氮超标原因探讨[J]. 环境科学, 2007, **28**(7):1435-1441.
- [10] Ankley G T, Schubauer-Berigan M K, Monson P D. Influence of pH and hardness on toxicity of ammonia to the amphipod *Hyaletta azteca*[J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1995, **52**(10):2078-2083.
- [11] Bader J A. Growth-inhibiting effects and lethal concentrations of un-ionized ammonia for larval and newly transformed juvenile channel catfish (*Ictalurus punctatus*) [D]. M. S. Thesis, Auburn University, Auburn, AL., 1990.
- [12] 许秋瑾, 金相灿, 王兴民, 等. 氨氮与镉单一和复合作用对沉水植物穗花狐尾藻和轮叶黑藻光合能力的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(10):1974-1978.
- [13] USEPA. Draft 2009 update aquatic life ambient water quality criteria for ammonia-freshwater[R]. Washington DC: Office of Water, 2009.
- [14] USEPA. Quality criteria for water [R]. Washington DC: National Technical Information Service, 1976.
- [15] Posthuma L, Suter II G W, Traas T P. Species sensitivity distributions in ecotoxicology [M]. Boca Raton, CRC: Lewis Publishers, 2002. 11-34.
- [16] Erickson R J, Stephan C E. Calculating the final acute value for water quality criteria for aquatic organisms [R]. Environmental Research Laboratory-Duluth, Office of Research and Development, USEPA, Duluth, MN, 1984.
- [17] USEPA. Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses [R]. Washington DC: USEPA; Springfield VA: NTIS, 1985.
- [18] Kooijman S A L M. A safety factor for LC₅₀ values allowing for differences in sensitivity among species [J]. Water Research, 1987, **21**(3):269-276.
- [19] Aldenberg T, Jaworska J S, Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected for normal species sensitivity distributions [J]. Ecotoxicology Environmental Safety, 2000, **46**(1):1-18.
- [20] Aldenberg T, Solb W. Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data [J]. Ecotoxicology Environmental Safety, 1993, **25**(1):48-63.
- [21] Leeuwen L J V, Vermeire T G. Risk assessment of chemicals: an introduction (2nd edition) [M]. The Netherlands: Springer, 2007. 338-341.
- [22] Van Vlaardingen P L A, Traas T P, Wintersen A M, *et al.* EXT2.0 - A program to calculate hazardous concentration and fraction affected, based on normally distributed toxicity data [R]. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, the Netherlands, 2004.
- [23] 杜浩, 危起伟, 刘鉴毅, 等. 苯酚、Cu²⁺、亚硝酸盐和总氨氮对中华鲟稚鱼的急性毒性 [J]. 大连水产学院学报, 2007, **22**(2):118-122.
- [24] USEPA. Ambient water quality criteria for ammonia-1984 (include the revision of 1992) [R]. Washington DC: Office of Water, 1985.
- [25] USEPA. 1999 Update of ambient water quality criteria for ammonia [R]. Washington DC: Office of Water, 1999.
- [26] Erickson R J. An evaluation of mathematical models for the effects of pH and temperature on ammonia toxicity to aquatic organisms [J]. Water Research, 1985, **19**(8):1047-1058.