

范亚维,周启星,王媛媛,等. 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 [J]. 环境科学学报, 29(7): 1485–1490

Fan Y W, Zhou Q X, Wang Y Y, *et al*. 2009. Toxic effects of BTEX in water on *Daphnia magna* and *Linnodrilus hoffmeisteri* and safety assessment of the aquatic environment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(7): 1485–1490

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

范亚维¹, 周启星^{1, 2*}, 王媛媛¹, 朱爽¹

1 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 300071
2 中国科学院沈阳应用生态研究所, 中国科学院陆地生态过程重点实验室, 沈阳 110016

收稿日期: 2008-10-30 录用日期: 2009-05-13

摘要: 以大型溞 (*daphnia magna*) 和霍普水丝蚓 (*Linnodrilus hoffmeisteri*) 为受试生物, 研究了甲苯、乙苯和二甲苯等苯系物 (BTEX) 的水生生态毒性效应. 结果表明, 3 种污染物对大型溞和霍普水丝蚓毒性影响呈明显的剂量-效应关系, 且毒性作用随暴露时间延长而增加. 水体中甲苯、乙苯和二甲苯污染对大型溞的 24h EC₅₀ 分别是 172.1, 50.1 和 63.6 mg L⁻¹, 48h EC₅₀ 分别是 136.9, 42.9 和 50.3 mg L⁻¹; 对霍普水丝蚓的 24h LC₅₀ 分别是 194.8, 71.9 和 88.0 mg L⁻¹; 48h LC₅₀ 分别是 185.2, 46.8 和 75.6 mg L⁻¹; 96h LC₅₀ 分别是 170.4, 38.8 和 71.9 mg L⁻¹. 根据 3 种污染物对 2 种受试生物的毒性试验结果, 预测水体中甲苯、乙苯和二甲苯的安全浓度 SC 分别为 13.7, 3.9 和 5.0 mg L⁻¹, 最大允许浓度 MPC 分别为 14.0, 4.0 和 0.5 mg L⁻¹.

关键词: BTEX; 甲苯; 乙苯; 二甲苯; 大型溞; 霍普水丝蚓; 环境安全性评价

文章编号: 0253-2468(2009)07-1485-06 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Toxic effects of BTEX in water on *Daphnia magna* and *Linnodrilus hoffmeisteri* and safety assessment of the aquatic environment

FAN Yawei¹, ZHOU Qixing^{1, 2*}, WANG Yuanyuan¹, ZHU Shuang¹

1 Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria (Ministry of Education), College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071
2 Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Received 30 October 2008 accepted 13 May 2009

Abstract Aquatic ecotoxicological effects of toluene, ethylbenzene and xylene were investigated using *Daphnia magna* and *Linnodrilus hoffmeisteri* as test living organisms. The results indicated that there were significantly positive correlations between the inhibitory or lethal effects on *Daphnia magna* and *Linnodrilus hoffmeisteri* and the concentrations of the three chemicals in aquatic environment. The toxic action was increased with prolongation of the exposure time. The 24 h EC₅₀ values of toluene, ethylbenzene and xylene to *Daphnia magna* were 172.1, 50.1 and 63.6 mg L⁻¹, and the 48 h EC₅₀ values were 136.9, 42.9 and 50.3 mg L⁻¹, respectively. The 24 h LC₅₀ values of toluene, ethylbenzene and xylene to *Linnodrilus hoffmeisteri* were 194.8, 71.9 and 88.0 mg L⁻¹, the 48 h LC₅₀ values were 185.2, 46.8 and 75.6 mg L⁻¹, and the 96 h LC₅₀ values were 170.4, 38.8 and 71.9 mg L⁻¹, respectively. According to the results of the acute toxicity tests on *Daphnia magna* and *Linnodrilus hoffmeisteri*, the predicted safe concentrations (SC) of toluene, ethylbenzene and xylene in the aquatic environment were 13.7, 3.9 and 5.0 mg L⁻¹, and their maximum permissible concentrations (MPC) were 14.0, 4.0 and 0.5 mg L⁻¹, respectively.

Keywords BTEX; toluene; ethylbenzene; xylene; *Daphnia magna*; *Linnodrilus hoffmeisteri*; environmental safety assessment

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 20777040); 国家重点基础研究规划 (973) 项目 (No. 2004CB418503)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20777040) and the National Basic Research Program of China (No. 2004CB418503)

作者简介: 范亚维 (1981—), 女; E-mail: fw_0214@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: zhouqx@nankai.edu.cn

Biography: FAN Yawei (1981—), female; E-mail: fw_0214@163.com; * Corresponding author; E-mail: zhouqx@nankai.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 引言 (Introduction)

随着全球各国对石油产品需求量的剧增,石油工业迅速发展.然而,在采油、炼油、石油运输及石油产品利用过程中,会造成许多环境污染问题.特别是,事故性泄露及地下储存罐的老化泄露等原因引起的水体受石油烃污染是非常严重而普遍的问题.水体受到石油烃类污染物污染时,会对水生生物、植物及水体生态系统的稳定性造成较大影响.石油烃类物质组成复杂,在水中存在的形式多样,其中的甲苯 (toluene)、乙苯 (ethylbenzene) 和二甲苯 (xylene) (BTEX) 属于单环芳烃,具有相对高的溶解性和毒性,容易被水生生物吸收,是水体污染物报道中最为频繁的烃类化合物,经常作为测定汽油及其他石油烃类污染物质污染程度的标志性组分 (Fahadim *et al.*, 2007; Fatta *et al.*, 2007; Glucke *et al.*, 2006). 同时,甲苯、乙苯和二甲苯容易污染饮用水源,进而危害人类健康 (范亚维等, 2008). 因此,我国最新修订的《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 中对集中式生活饮用水地表水源中甲苯、乙苯和二甲苯规定了限值,分别为 0.7 、 0.3 和 0.5 mg L^{-1} .

目前,有关石油烃污染水体的修复工作得到了诸多方面的关注 (陈余道等, 2004; 马宏瑞等, 2006). 然而,我国至今未出台有关修复效果评估标准或准则,其修复效果的评估仍然不得不采用水环境质量标准体系 (周启星等, 2007). 另一方面,有关石油烃重要组分对水生生态系统的毒性效应方面研究还比较有限,相关的剂量-效应有待确立. 试验所选用受试生物大型溞 (*Daphnia magna*) 属于浮游甲壳类动物,生活于自然水域,是国际公认的标准试验生物,广泛应用于水生生物毒理试验. 霍普水丝蚓 (*Limnodrilus hoffmeisteri*) 属于环节动物,广泛存在于河流、湖泊,是鱼虾的天然饵料并可以作为有机物污染的指示生物. 本实验以这两种水生生物为研究对象,以甲苯、乙苯和二甲苯为 BTEX 目标化合物,研究其对水生动物的急性毒性效应及其安全浓度,为今后这 3 种化合物的水环境修复标准制定和安全风险评价提供基础数据和参考依据.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 受试生物与试验药剂

试验生物大型溞 (*daphnia magna*) 在实验室用

斜栅绿藻水培养,培养及试验过程温度维持 (21 ± 2) $^{\circ}\text{C}$, 光暗比 16:8. 试验所用大型溞幼体均来自同一母体,且在 3 代以后,溞龄在 6~24h 之内.

霍普水丝蚓 (*Limnodrilus hoffmeisteri*) 采自野外,实验室扩大培养 1 年. 所采霍普水丝蚓培养于 $40 \text{ cm} \times 22 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ 的叠水式鱼缸中. 鱼缸底部铺大粒石英砂,上部用脱脂棉制成松软基质,加入一定量的曝气水,并隔天换水. 霍普水丝蚓用豆粉和捣碎莴苣混匀喂食. 试验前挑选 1.5~2.5cm 健康活泼幼体备用.

实验药剂: 乙苯、甲苯和二甲苯,均为分析纯,购于天津市津东天正精细化学试剂厂.

2.2 试验用水

试验用水为曝气充氧除氯 24h 以上的自来水,水温 (20 ± 2) $^{\circ}\text{C}$, pH 值 7.0 左右,溶解氧 $\geq 8.5 \text{ mg L}^{-1}$.

2.3 试验方法

母液配置: 移取一定量试验药剂到小烧杯,依次移取一定量助溶剂无水乙醇和乳化剂吐温 80 混匀,蒸馏水定容到所需刻度. 母液当天配置,其中助溶剂和乳化剂不超过 0.2%. 同时,在试验过程中设置空白对照和最高浓度试剂对照.

大型溞试验方法参照《水和废水监测分析方法 (第 4 版)》(国家环保局, 2002). 试验试液体积 50mL,在 150mL 大烧杯中进行,每个烧杯放 10 只幼溞,试验期间不喂食. 每 24h 更新试液,以维持试液浓度同时保证试液溶解氧含量,同时记录 24h 和 48h 大型溞活动抑制情况. 大型溞活动受抑制定义为: 轻轻摇动烧杯,大型溞在 15s 内没有游动.

霍普水丝蚓试验方法如下: 先将挑选的幼体放入蒸馏水中清洗干净,然后随机放入盛有 50mL 试液的 150mL 烧杯中,每个烧杯 10 条. 每 24h 更新 1 次试液,持续 96h. 试验期间不喂食,同时每次更换试液时记录霍普水丝蚓的中毒症状及死亡数目.

2.4 数据处理

大型溞活动半抑制浓度 EC_{50} 及霍普水丝蚓半致死浓度 LC_{50} 计算采用单位概率回归分析方法,并用 SPSS13.0 软件计算. 安全浓度 SC 和最大容许浓度 MPC 评价采用下列 2 种公式求得:

$$SC = 0.1 \times LC_{50} (EC_{50}) \quad (1)$$

$$MPC = 0.01 \times LC_{50} (EC_{50}) \quad (\text{Marino-Batsa et al., 2000}) \quad (2)$$

3 结果 (Results)

3.1 甲苯、乙苯和二甲苯对大型溞的急性毒性效应

3种物质对大型溞活动抑制的全部实验中, 最高浓度试剂对照及空白对照大型溞均未出现死亡、活动受抑制等异常症状. 由表 1 可知, 甲苯、乙苯和二甲苯在 24h 内使大型溞半数受到抑制的浓度分别为 172.1、50.1 和 63.6 mg L^{-1} . 当延长暴露时间到 48h 时, 半数抑制浓度 EC_{50} 又分别降至 136.9、42.9

和 50.3 mg L^{-1} . 根据化学物质对溞类毒性等级评价标准 (国家环保局, 2002), 化学物质对溞类 48h $\text{EC}_{50} \leq 1.0 \text{ mg L}^{-1}$ 时, 属于剧毒; 1.0~10.0 mg L^{-1} 范围内属于高毒; 10.0~100.0 mg L^{-1} 范围内属于中毒; $\geq 100.0 \text{ mg L}^{-1}$ 属于低毒. 甲苯对大型溞 48h 半数抑制浓度 $48\text{h EC}_{50} > 100.0 \text{ mg L}^{-1}$, 毒性水平属于低毒, 乙苯和二甲苯对大型溞的 48h EC_{50} 均在 10.0~100.0 mg L^{-1} 范围内, 其毒性作用属于中毒水平.

表 1 甲苯、乙苯和二甲苯对大型溞半数抑制浓度 EC_{50} 及回归方程					
Table 1 EC_{50} and regression function of toluene, ethylbenzene and xylene on <i>Daphnia magna</i>					
化学品名称	时间 /h	回归方程	$\text{EC}_{50} / (\text{mg L}^{-1})$	95% 置信区间	R^2
甲苯	24	$Y = -16.354 + 7.314X$	172.1	157.561~187.517	0.980
	48	$Y = -14.165 + 6.630X$	136.9	130.784~142.845	0.993
乙苯	24	$Y = -9.174 + 5.397X$	50.1	42.910~58.323	0.948
	48	$Y = -8.660 + 5.306X$	42.9	40.341~45.250	0.976
二甲苯	24	$Y = -10.613 + 5.885X$	63.6	60.683~67.223	0.983
	48	$Y = -12.814 + 7.530X$	50.3	45.277~54.163	0.978

注: Y 为生物的毒性效应; X 为物质浓度对数; R^2 为毒性回归方程可决系数.

在 24h 暴露条件下, 甲苯对大型溞不产生毒性效应的最大浓度为 100.0 mg L^{-1} . 当浓度大于 100.0 mg L^{-1} 时, 大型溞的游动能力受到不同程度的抑制. 当浓度达到 123.0 mg L^{-1} 时, 20% 大型溞活动受到了抑制, 而在暴露浓度增加到 272.0 mg L^{-1} 时, 95% 的大型溞活动均受到了抑制. 在 48h 暴露条件下, 当暴露浓度达 100.0 mg L^{-1} 时, 就有 20% 的大型溞活动受到抑制. 随着水体中甲苯浓度的增加, 大型溞活动抑制率逐渐升高, 使大型溞个体活动全部受到抑制的甲苯浓度为 272.0 mg L^{-1} . 24h 和 48h 毒性效应结果经单样本 K-S 检验, 均属于正态分布 ($p > 0.05$). 同时, 将甲苯暴露浓度和大型溞抑制率进行剂量-效应相关性分析, 分别得到 24h 和 48h Pearson 相关系数 r 分别是 0.973 和 0.964 可见, 甲苯对大型溞毒性作用存在明显的剂量-效应关系. 随暴露浓度的增加, 甲苯对大型溞活动抑制率增加, 且抑制率随时间延长而增加.

当乙苯浓度为 32.0 mg L^{-1} 时, 24h 和 48h 内分别使 10% 和 20% 的大型溞活动受抑制情况. 随乙苯暴露浓度的增加, 大型溞抑制率增加. 当水体中乙苯浓度达到 78.0 mg L^{-1} 时, 80% 大型溞在 24h 内活动受到抑制, 90% 大型溞在 48h 内活动受到抑制. 将乙苯对大型溞 24h 和 48h 内抑制率经单样本 K-S

检验, 均属于正态分布 ($p > 0.05$). 同时, 将乙苯浓度及暴露于其中的大型溞抑制率进行剂量-效应相关性分析, 分别得到 24h 和 48h Pearson 相关系数 r 分别是 0.943 和 0.944 可见, 乙苯对大型溞的毒性效应存在明显的剂量-效应关系.

大型溞暴露在浓度为 43.0 mg L^{-1} 的二甲苯中时, 24h 内 15% 大型溞活动受抑制, 48h 内 35% 大型溞活动受到抑制. 随暴露浓度增加, 大型溞活动受抑制程度增强. 当二甲苯浓度达到 87.0 mg L^{-1} 时, 24h 内 85% 大型溞活动全部受抑制, 延长至 48h 时, 全部大型溞个体活动均受到抑制. 24h 和 48h 抑制率经单样本 K-S 检验, 均属于正态分布 ($p > 0.05$). 同样, 二甲苯浓度与大型溞抑制率经统计分析发现, 暴露浓度与抑制率存在明显的正相关性 (r 分别为 0.973 和 0.995).

3.2 甲苯、乙苯和二甲苯对霍普水丝蚓的急性毒性效应

至全部试验结束, 空白对照和最高溶剂对照中均未出现霍普水丝蚓行为异常或死亡情况. 甲苯、乙苯和二甲苯染毒 10min 内, 霍普水丝蚓均出现兴奋和剧烈扭动的中毒症状, 随着污染物暴露浓度增加和暴露时间延长, 霍普水丝蚓中毒症状显著增强甚至出现死亡. 霍普水丝蚓中毒死亡后身体由红褐

色变为白色,并多处断裂.这可能是霍普水丝蚓生理适应性的一种自我保护方式,霍普水丝蚓可以自断并再生身体尾部,以排除体内污染物质 (Bouche'et al, 2003).但随着污染浓度增加和时间的延长,最终会导致霍普水丝蚓中毒死亡.3种物质对霍普水丝蚓的半数致死浓度 LC₅₀见表 2

表 2 甲苯、乙苯和二甲苯对霍普霍普水丝蚓 LC ₅₀ 及毒性回归方程					
Table 2 LC ₅₀ and regression function of toluene ethylbenzene and xylene on <i>Linnalrilus hoffmeisteri</i>					
化学品名称	时间 /h	LC ₅₀ /(mg L ⁻¹)	95% 置信区间	回归方程	R ²
甲苯	24	194.8	187.54~200.11	Y= - 8.47+0.04X	0.965
	48	185.2	173.75~198.53	Y= - 9.22+0.05X	0.952
	96	170.4	160.86~180.00	Y= - 7.55+0.04X	0.976
乙苯	24	71.9	68.92~75.50	Y= - 14.21+7.65X	0.981
	48	46.8	41.32~53.00	Y= 14.531+8.699X	0.937
	96	38.8	36.26~41.28	Y= 12.995+8.180X	0.974
二甲苯	24	88.0	80.87~96.38	Y= 22.394+11.516X	0.995
	48	75.6	70.57~81.13	Y= 18.93+10.07X	0.978
	96	69.9	60.13~81.41	Y= 18.34+9.840X	0.968

注: Y 为生物的毒性效应; X 为物质浓度对数; R² 为毒性回归方程可决系数.

根据表 2可知,甲苯污染暴露对霍普水丝蚓 24h 的 LC₅₀为 194.8mg L⁻¹.当甲苯污染暴露浓度为 150.0mg L⁻¹时,24h内霍普水丝蚓未出现死亡情况;当其浓度增加至 165.0mg L⁻¹时,12.5%霍普水丝蚓出现死亡;当甲苯浓度达到 220.0mg L⁻¹时,80%的霍普水丝蚓死亡.随着暴露时间的延长,甲苯的毒性作用增强.当霍普水丝蚓暴露于甲苯 48h,暴露浓度增加到 220.0mg L⁻¹时,霍普水丝蚓全部死亡.计算表明,96h时甲苯对霍普水丝蚓的 LC₅₀为 170.4mg L⁻¹,霍普水丝蚓未出现死亡和全部死亡的浓度则分别是 136.0和 220.0mg L⁻¹.将甲苯对霍普水丝蚓 24h、48h和 96h内死亡率经单样本 K-S检验,均属于正态分布 (p>0.05).同时,将甲苯浓度及霍普水丝蚓死亡率进行剂量-效应相关性分析,分别得到 24h、48h和 96h Pearson相关系数 r 分别是 0.972、0.984和 0.986.可见,甲苯对霍普水丝蚓的毒性效应存在明显的剂量-效应关系.

乙苯对霍普水丝蚓的毒性效应随着其暴露时间的延长而加强.当其暴露浓度为 40.0mg L⁻¹时,24h条件下霍普水丝蚓未出现死亡;延长至 48h和 96h时,分别使 37.5%和 62.5%的霍普水丝蚓出现死亡.当其暴露浓度增加至 69.0mg L⁻¹时,24h暴露使得 50%的霍普水丝蚓死亡,而在 48h和 96h暴露条件下霍普水丝蚓全部死亡.计算表明,霍普水丝蚓暴露于乙苯 24h时 LC₅₀为 71.9mg L⁻¹.当污染暴露时间延长至 72h和 96h时,其 LC₅₀分别降低至 46.8和 38.8mg L⁻¹.同样,将乙苯对霍普水丝蚓 24h、48h和 96h内的死亡率进行单样本 K-S检

验,结果显示霍普水丝蚓死亡率属于正态分布 (p>0.05).同时,将乙苯浓度及霍普水丝蚓死亡率进行剂量-效应相关性分析,得到 24h、48h和 96h Pearson相关系数 r 分别是 0.949、0.988和 0.952.乙苯浓度与霍普水丝蚓死亡率存在明显的剂量-效应关系.

同样,二甲苯对霍普水丝蚓的污染暴露,也有上述甲苯和乙苯类似的规律,即随着暴露时间的延长其毒性加强.不过,经过 24h、48h和 96h暴露,霍普水丝蚓未出现死亡的最大浓度均为 54.0mg L⁻¹.研究还表明,48h和 96h条件下,45.0mg L⁻¹暴露浓度下,均未导致霍普水丝蚓出现死亡;而在 100.0mg L⁻¹暴露浓度下,96h时霍普水丝蚓全部死亡.计算表明,二甲苯对霍普水丝蚓 24h、72h和 96h时 LC₅₀依次为 88.0、75.6和 71.9mg L⁻¹.经单样本 K-S检验,二甲苯对霍普水丝蚓 24h、48h和 96h的死亡率属于正态分布 (p>0.05).同时,经剂量-效应相关性分析,得到二甲苯浓度和霍普水丝蚓 24h、48h和 96h死亡率 Pearson相关系数 r 分别是 0.987、0.982和 0.982.可知霍普水丝蚓死亡率随二甲苯浓度增加而增加,二甲苯浓度与霍普水丝蚓死亡率存在明显的剂量-效应关系.

目前,我国还没有专门针对颤蚓类的化学物质毒性分级标准,但参考化学物质对鱼类和溞类毒性分级标准,96h LC₅₀ (48h EC₅₀)<1.0mg L⁻¹范围属于极高毒;1.0~10.0mg L⁻¹范围内属于高毒;10.0~100.0mg L⁻¹范围内属于中毒;≥100.0mg L⁻¹属于低毒.乙苯和二甲苯对霍普水丝蚓毒性属于中毒水平,甲苯则属于低毒水平.

4 讨论 (Discussion)

4.1 甲苯、乙苯和二甲苯毒性比较

由表 1 和表 2 试验结果可知, 3 种物质对大型溞和霍普水丝蚓均产生了很大的毒性作用, 且毒性大小顺序均为: 乙苯 > 二甲苯 > 甲苯. 如, 乙苯和二甲苯对大型溞的 24h 半抑制浓度 EC_{50} 分别是 50.1 和 $63.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 甲苯 24h EC_{50} 为 $172.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 可知, 乙苯和二甲苯对水生生物的毒性作用相差不大, 都大于甲苯. 这可能与 3 种物质的分子结构有关.

甲苯、乙苯和二甲苯 3 种化合物均属于非极性麻醉型化合物. 非极性麻醉化学物质引起麻醉的能力依赖于其疏水性, 主要表现为对膜的穿透破坏作用 (Blum *et al.*, 1990; Verhaa *et al.*, 1992; Marzib *et al.*, 2006). 根据相似相溶原理, 生物体细胞膜及细胞中类脂物质都会吸附非极性麻醉型化合物. 疏水性越大, 非极性麻醉型物质越容易非选择性通过细胞膜, 然后通过各种过程与生物活性点反应 (Cronin *et al.*, 2001). 因此, 非极性麻醉型化合物的毒性可以用辛醇-水分配系数 ($\lg K_{ow}$) 确定其基本

的毒性 (Schultz *et al.*, 1998). 甲苯、乙苯和邻、间、对位二甲苯 20℃ 辛醇-水分配系数 $\lg K_{ow}$ (WHO, 1996) 分别是 2.69、3.15、2.77、3.20 和 3.15, 即 3 种物质疏水性顺序为: 乙苯 > 二甲苯 (总) > 甲苯. 根据以上理论, 乙苯相对于二甲苯和甲苯更容易通过大型溞和霍普水丝蚓细胞膜, 进而对它们产生毒性作用, 其次是二甲苯 (总) 和甲苯. 本试验得到的 3 种物质对大型溞和霍普水丝蚓的毒性作用大小顺序为: 乙苯 > 二甲苯 > 甲苯, 这与理论推测相吻合.

4.2 环境安全性评价

在有关化学品对生物毒性安全性评价中, 我国还没有统一的评价标准. 本实验根据急性毒性基础数据, 推导出 BTEX 的安全浓度和最大容许浓度. 安全浓度指在污染物的持续作用下, 生物可以正常存活、生长、繁殖的最高毒物浓度. 最大容许浓度指对受试生物不产生毒性危害的毒物最大允许浓度. 目前化学品安全浓度的计算方法经常采用常规方法, 即 $SC = 0.1 \times LC_{50}$. 最大容许浓度一般都采用 Marino (Marino-Batsa *et al.*, 2000) 等提出的计算方法, 即以 100 为防护系数, 最大允许安全浓度 $MPC = 0.01 \times LC_{50}$.

表 3 水环境中甲苯、乙苯和二甲苯的安全性评价

化学品名称	安全浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		最大允许浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		预测安全浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	预测最大允许浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
	大型溞	霍普水丝蚓	大型溞	霍普水丝蚓		
	<i>Daphnia magna</i>	<i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	<i>Daphnia magna</i>	<i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>		
甲苯	13.7	17.0	1.4	1.7	13.7	1.4
乙苯	4.3	3.9	0.4	0.4	3.9	0.4
二甲苯	5.0	7.0	0.5	0.7	5.0	0.5

水环境中 3 种物质的预测安全浓度及最大允许浓度见表 3. 由表 3 可知, 根据大型溞半数抑制浓度 48h EC_{50} 和霍普水丝蚓半数致死浓度 96h LC_{50} 分别得到甲苯安全浓度为 13.7 和 $17.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 乙苯安全浓度为 4.3 和 $3.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 二甲苯安全浓度为 5.0 和 $7.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 由结果可知, 由于受试生物物种差异, 同一种化学物质预测安全浓度 (最大允许浓度) 结果不同. 为保护水生生物生态安全及水体用途, 以较敏感物种推导的安全浓度 (最大允许浓度) 作为预测水体最终安全浓度 (最大允许浓度). 因此, 甲苯、乙苯和二甲苯的最终预测安全浓度 SC 分别为 13.7 、 3.9 和 $5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 最大允许浓度 MPC 分别为 1.4 、 0.4 和 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

目前, 我国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 中对集中式生活饮用水地表水源中甲苯、乙苯和二甲苯的限值分别为 0.7 、 0.3 和 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 试验所预测最大允许浓度除甲苯相差较大外, 乙苯和二甲苯与国家规定限值基本吻合. 虽然本实验预测 BTEX 最大允许浓度与《地表水环境质量标准》中标准限值相差不大, 但 BTEX 在实际水体中污染修复标准的制定, 还需要更多水生生物毒理学基础试验数据, 如其它来自不同门不同科水生动物及至少 1 种水生植物的毒性试验, 水生动物慢性试验及 BTEX 在生物体内蓄积试验等. 同时, BTEX 水环境修复标准的制定还要考虑各种其他因素的影响, 如水体用途、水质特征及经济、社会因素等.

5 结论 (Conclusions)

1) 甲苯、乙苯和二甲苯对大型溞和霍普水丝蚓都产生了很大毒性效应, 存在显著的剂量-效应正相关性, 且随暴露时间延长, 毒性作用增加。其中, 根据化学物质对溞类毒性分级标准, 甲苯对大型溞的毒性属于低毒水平, 乙苯和二甲苯对大型溞的毒性均属于中等毒性水平。参考化学物质对溞类和鱼类的毒性分级标准, 甲苯对霍普水丝蚓的毒性属于低毒水平, 乙苯和二甲苯对霍普水丝蚓的毒性均属于中等毒性水平。

2) 甲苯、乙苯和二甲苯对大型溞和霍普水丝蚓的毒性作用大小顺序均为: 乙苯 > 二甲苯 > 甲苯。

3) 根据 3 种物质对 2 种典型水生生物的急性毒理试验, 预测水体中甲苯、乙苯和二甲苯的安全浓度 SC 分别为 13.7、3.9 和 5.0 mg L⁻¹, 最大允许浓度 MPC 分别为 1.4、0.4 和 0.5 mg L⁻¹。

责任作者简介: 周启星 (1963—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 南开大学环境科学与工程学院院长, 长江学者特聘教授, 主要研究方向: 生态毒理与分子机理、环境基准、污染环境生态修复与污染控制生态化学。

参考文献 (References)

- Blum D J W, Speece R E. 1990. Determining chemical toxicity to aquatic species: The use of QSARs and surrogate organisms [J]. *Environmental Science and Technology*, 24(3): 284—293
- Bouché M L, Amoult F, Vemet G. 2003. Caudal regeneration in *Tubifex tubifex* (Oligochaeta: Tubificidae) following copper exposure [J]. *Invertebrate Biology*, 122(1): 42—51
- 陈余道, 朱义年, 蒋亚萍, 等. 2004. 汽油污染含水层中芳香烃的自然去除与生物降解特征 [J]. *地球化学*, 33(5): 515—520
- Chen Y D, Zhu Y N, Jiang Y P, *et al* 2004. Natural removal and biodegradation of monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in groundwater contaminated by gasoline: A pilot scale physical model [J]. *Geochimica*, 33(5): 515—520 (in Chinese)
- Cronin M T D, Schultz T W. 2001. Development of quantitative structure-activity relationships for the toxicity of aromatic compounds to *Tetrahymena pyriformis*: comparative assessment of the methodologies [J]. *Chemicals Research Toxicology*, 14(9): 1284—1295
- Farhadian M, Vachelard C, Duche D, *et al* 2007. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review [J]. *Bioresource Technology*, 99(13): 5296—5308
- 范亚维, 周启星. 2008. BTEX 的环境行为与生态毒理 [J]. *生态学*

杂志, 27(4): 632—638

- Fan Y W, Zhou Q X. 2008. Research advances on environmental behavior and ecological toxicology of BTEX [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 27(4): 632—638 (in Chinese)
- Fatta D, Michael C, Canna M, Chaehlidou St, *et al* 2007. Pesticides volatile and semivolatile organic compounds in the inland surface waters of Cyprus [J]. *Desalination*, 215(1-3): 223—236
- 国家环保局. 2002 水和废水监测分析方法 (第 4 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 721—729
- Chinese National Environmental Protection Agency (NEPA). 2002. Monitoring and analysis methods of water and wastewater (Fourth Edition) [M]. Beijing: Environmental Sciences Press 721—729 (in Chinese)
- Gl-deke S, Richnow H H, Weß H, *et al* 2006. Multi tracer test for the implementation of enhanced in-situ bioremediation at a BTEX-contaminated megasite [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 87(3-4): 211—236
- 马宏瑞, 蔡勇, 朱艳萍, 等. 2006. 石油烃污染地下水吸附-降解联合修复方法的研究 [J]. *农业环境科学学报*, 25(2): 359—363
- Ma H R, Cai Y, Zhu Y P, *et al* 2006. Remediation by Adsorption and Biodegradation of Petroleum Hydrocarbon in Groundwater [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 25(2): 359—363 (in Chinese)
- Marino-Balsa J C, Poza E, Vazquez E, *et al* 2000. Comparative toxicity of dissolved metals to early larval stages of *Palaemon serratus*, *Macrobrachium rosenbergii*, and *Homarus gammarus* (Crustacea: Decapoda) [J]. *Archiv of Environmental Contamination and Toxicology*, 39(3): 345—351
- Marzio W D, Saenz M E. 2006. QSARS for aromatic hydrocarbons at several trophic levels [J]. *Environmental Toxicology*, 21(2): 118—124
- Schultz T W, Sinks G D, Bearden A P. 1998. QSAR in aquatic toxicology: a mechanism of action approach comparing toxic potency to *Pimephales promelas*, *Tetrahymena pyriformis*, and *Vibrio fischeri*. In: Devillers J (ed). *Comparative QSARs* [M]. London: Taylor & Francis 51—109
- Verhaar H J M, Van Leeuwen C J, Hermens J L M. 1992. Classifying environmental pollutants I: Structure activity relationships for prediction of aquatic toxicity [J]. *Chemosphere*, 25(4): 471—491
- World Health Organization (WHO). 1996. Guidelines for Drinking-Water Quality: Health Criteria and Other Supporting Information [M]. Geneva: WHO, 461—486
- 周启星, 罗义, 祝凌燕. 2007. 环境基准值的科学研究与我国环境标准的修订 [J]. *农业环境科学学报*, 26(1): 1—5
- Zhou Q X, Luo Y, Zhu L Y. 2007. Scientific Research on Environmental Benchmark Values and Revision of National Environmental Standards in China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 26(1): 1—5 (in Chinese)