

# 辽河流域六价铬和无机汞应急水质标准研究

闫振广<sup>1,2</sup>, 刘征涛<sup>1,2</sup>, 孟伟<sup>1</sup>

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012;

2. 中国环境科学研究院国家环境保护化学品生态效应与风险评估重点实验室, 北京 100012)

**[摘要]** 针对辽河流域的特征污染物六价铬和无机汞,广泛搜集、筛选了水生生物的急性毒性数据,对国际物种敏感度分布(SSD)主流方法的基准计算结果进行了评价。基于评价结果,以澳大利亚和新西兰的SSD技术为基础,初步建立了综合的应急水质标准方法学。将受污染物暴露胁迫的水生生物比例达到5%、15%、30%和50%时对应的生态风险级别分别设定为I级、II级、III级和IV级,且对应于4级应急水质标准。推算了六价铬和无机汞的辽河流域应急水质标准限值,提出了相应的流域风险指示生物。结果表明,六价铬的4级应急水质标准分别为2.85 μg/L、21.0 μg/L、161 μg/L和797 μg/L,风险指示生物为溞类(II级)、青虾(III级)和鳊鱼或蝌蚪(IV级);无机汞的4级应急水质标准分别为0.59 μg/L、2.32 μg/L、6.25 μg/L和15.6 μg/L,风险指示生物为鲫鱼或溞类(II级)、青虾(III级)、水丝蚓或蟹类(IV级),为突发性水环境污染事故风险分析提供了参考。

**[关键词]** 辽河流域;六价铬;无机汞;应急水质标准;风险指示生物

**[中图分类号]** X522 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2013)03-0026-07

## 1 前言

水质标准是制定污染物排放控制标准和保护水环境质量的重要依据,根据污染物在水环境中暴露的时间长短,可以分为用于水环境日常管理的长期水质标准和用于应对突发性污染事故的短期水质标准,后者也可称为应急水质标准。应急水质标准主要基于水生生物的急性毒性效应制定。美国对应急水质标准关注较早,早在1968年就提出了基准最大浓度(CMC)<sup>[1]</sup>,用于污染物急性暴露的评估。近年来,各国也加强了对应急水质标准的研究,加拿大环境部在2007年修订的保护水生生物的水质指导值技术指南<sup>[2]</sup>中,提出了关注短期暴露的应急水质标准,用于防止在突发性事件中大多数物种面临的致死效应。荷兰在2007年修订的环境风险限值推导指南<sup>[3]</sup>中,提出了严重风险浓度(SRC)和生态系统最大可接受浓度(MAC<sub>eco</sub>)的概念,保护水生生态系统免受短期高峰浓度暴露导致的急性毒

性效应。总体而言,物种敏感度分布(SSD)方法是国外制定应急水质标准的主要技术,但针对分级标准的研究较少。

我国经过几十年的发展,参照发达国家的水质基准和标准限值,建立了比较完善的保护各类用水的水质标准体系,但这些水质标准都属于长期水质标准,只是关注了污染物长期暴露的慢性效应,对于污染物的短期暴露考虑很少。如今,我国已进入环境污染事故频发的高风险期,在突发事件的区域生态风险评估中对污染物应急水质标准的需求迫切,急需开展相关的研究以提高环境管理能力。铬及其化合物在工业上应用比较广泛,常常造成严重的环境污染。水体中铬主要以三价和六价的形式存在,其中六价铬毒性比三价铬高约100倍<sup>[4]</sup>。汞是全球关注的污染物之一,在水体中通常以有机和无机态存在,二价汞是其主要的无机形态,对水生生物具有明显的毒害作用<sup>[5]</sup>。本文以辽河流域为例,广泛搜集了六价铬和无机汞的流域本土生物急

**[收稿日期]** 2012-12-11

**[基金项目]** 国家水体污染控制与治理重大科技专项(2012ZX07501-003);中国环境科学研究院改革启动经费专项项目(2011GQ-02)

**[作者简介]** 闫振广(1972—),男,安徽砀山县人,副研究员,主要研究方向为水质基准标准与风险评估;E-mail:zgyan@cras.org.cn

性毒性数据,并基于SSD方法初步建立了应急水质标准方法,推算了六价铬和二价汞的应急水质标准限值,并提出风险指示生物,以期为流域水环境突发性污染事故应急处置提供参考。

## 2 材料与方法

### 2.1 急性毒性数据搜集与筛选

急性毒性数据是推算应急水质标准的基础,针对辽河流域水生生物搜集了六价铬和无机汞的急性毒性数据,数据来源为毒性数据库(ECOTOX)、Web of Science和中国知网。参照美国水生生物基准技术指南<sup>[6]</sup>对毒性数据进行筛选,数据终点为半致死浓度(LC<sub>50</sub>)、半效应浓度(EC<sub>50</sub>)和半抑制浓度(IC<sub>50</sub>)等,剔除不合格毒性数据(如试验设计不科学、没有对照试验、暴露时间不适宜、稀释水及试验用水不合格、相对不敏感数据以及同种之间差异过大的可疑数据等)及非辽河物种数据。

### 2.2 SSD拟合方法评价与应急水质标准方法学的建立

利用筛选获得的六价铬和无机汞急性毒性数据,通过数据分析,以保护95%水生生物的胁迫浓度(HC<sub>5</sub>)为终点,对国际主流的4种SSD拟合方法(基于对数-三角函数的美国方法:SSD-USA<sup>[6]</sup>;基于对数-逻辑斯谛的欧盟方法:SSD-EU<sup>[7]</sup>;基于对数-正态分布的荷兰方法:SSD-RIVM<sup>[8]</sup>;基于BurrIII函数的澳大利亚和新西兰方法:SSD-AU & NZ<sup>[9]</sup>)进行评价。基于评价结果,综合考虑各方法推算结果建立了应急水质标准方法学。

### 2.3 应急水质标准推算与情景分析

采用初步建立的应急水质标准方法学,推算六价铬和无机汞的应急水质标准,确定对应于不同风险等级的应急标准限值。基于提出的标准限值对突发性污染事故进行情景分析,探析突发性事故不同等级风险与现行地表水质量标准的关系,并初步给出了用于风险等级表征的水环境指示生物。

## 3 结果

### 3.1 六价铬和无机汞急性毒性数据

搜集获得的六价铬和无机汞的急性毒性数据分别见表1和表2。针对六价铬,共获得15种水生动物的急性毒性数据,包括5种鱼类、1种两栖类、2种环节动物、6种浮游甲壳类和1种底栖甲壳类。最敏感的生物为透明蚤,最不敏感的为鲤鱼,两者相差1万多倍。数据集中最敏感的4种生物都是浮游甲壳类,鱼类普遍不太敏感,环节动物和两栖类动物对六价铬的敏感性居中。针对无机汞,共获得21种水生动物的毒性数据,包括7种鱼类、1种两栖类、4种环节动物、5种浮游甲壳类、2种底栖甲壳类和2种水生昆虫。最敏感的生物为河鲀,最不敏感的为羽摇蚊幼虫,两者相差约1万倍。数据中鱼类对无机汞的敏感性比较分散,如河鲀和鲫鱼对无机汞比较敏感,而鲤鱼、黄鳝和泥鳅对无机汞抗性较强。浮游甲壳类对无机汞相对比较敏感,最敏感的5种生物中有3种是浮游甲壳类。环节动物对无机汞的敏感性居中。

表1 六价铬对辽河流域水生动物的急性毒性

Table 1 Acute toxicity of Cr<sup>6+</sup> to aquatic organisms in Liaohe River basin

序号	SMAV/(μg·L <sup>-1</sup> )	物种	拉丁名	文献
1	22.0	透明蚤	<i>Daphnia hyalina</i>	[10]
2	24.2	大型蚤	<i>Daphnia magna</i>	[11]
3	36.3	蚤状蚤	<i>Daphnia pulex</i>	[11]
4	61.3	隆线蚤	<i>Daphnia carinata</i>	[12]
5	2 241	青虾	<i>Macrobrachium nipponense</i>	[13]
6	2 463	正颤蚓	<i>Tubifex tubifex</i>	[14]
7	3 820	粗糙棘猛水蚤	<i>Attheyella crassa</i>	[15]
8	10 700	鳊鱼	<i>Aristichthys nobilis</i>	[16]
9	12 095	夹杂带丝蚓	<i>Lumbriculus variegatus</i>	/
10	28 810	中国林蛙蝌蚪	<i>Rana chensiensis</i>	[17]
11	33 985	三刺鱼	<i>Gasterosteus aculeatus</i>	[18]
12	60 550	黄鳝	<i>Monopterus albus</i>	[19]
13	83 150	隆线蚤	<i>Daphnia carinata</i>	[20]
14	171 149	鲫鱼	<i>Carassius auratus</i>	/
15	346 700	鲤鱼	<i>Cyprinus carpio</i>	[21]

注: SMAV为种平均急性值;“/”表示该毒性值为同一物种多个毒性数据的几何平均值,原始数据未展示

表2 无机汞对辽河流域水生动物的急性毒性

Table 2 Acute toxicity of Hg<sup>2+</sup> to aquatic organisms in Liaohe River basin

序号	SMAV/(μg·L <sup>-1</sup> )	物种	拉丁名	文献
1	0.30	河鲶	<i>Ictalurus punctatus</i>	[22]
2	0.70	鲫鱼	<i>Carassius auratus</i>	[22]
3	1.00	多刺裸腹溞	<i>Moina macrocopa</i>	[23]
4	5.48	大型溞	<i>Daphnia magna</i>	/
5	5.50	透明溞	<i>Daphnia hyalina</i>	[10]
6	13.1	青虾	<i>Macrobrachium nipponense</i>	[13]
7	24.6	蚤状溞	<i>Daphnia pulex</i>	[24]
8	27.0	模糊裸腹溞	<i>Moina dubia</i>	[25]
9	100	夹杂带丝蚓	<i>Lumbriculus variegatus</i>	[26]
10	180	霍甫水丝蚓	<i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	[27]
11	244	麦穗鱼	<i>Pseudorasbora parva</i>	[28]
12	362	草鱼	<i>Ctenopharyngodon idellus</i>	[29]
13	418	正颤蚓	<i>Tubifex tubifex</i>	/
14	442	中华绒螯蟹	<i>Eriocheir sinensis</i>	[30]
15	488	中国林蛙蝌蚪	<i>Rana chensinensis</i>	[31]
16	500	尼氏颤蚓	<i>Spirosperma nikolskyi</i>	[27]
17	528	鲤鱼	<i>Cyprinus carpio</i>	/
18	670	黄鳝	<i>Monopterus albus</i>	[19]
19	693	泥鳅	<i>Misgurnus bipartitus</i>	[32]
20	2 000	小蜉	<i>Ephemerella subvaria</i>	[33]
21	3 057	羽摇蚊幼虫	<i>Chironomus plumosus</i>	/

### 3.2 SSD拟合方法评价

为优化SSD曲线构建方法,以HC<sub>5</sub>为评价指标,对国际主流的4种SSD方法进行比较分析,结果见表3。由表3可知,不同SSD方法得出的结果不尽相同。总体上,SSD-RIVM得出的结果相对宽松,

SSD-AU & NZ方法的结果相对适中,而SSD-EU的方法相对较严。综合以上结果,本文选取SSD-AU & NZ方法作为建立应急水质标准的基础方法,并综合考虑其他几种方法的计算结果对其进行优化以建立应急水质标准方法学。

表3 4种不同SSD方法拟合结果对比

Table 3 Comparison of fitting results of the four SSD methods

拟合方法	拟合函数	HC <sub>5</sub> /(μg·L <sup>-1</sup> )	
		六价铬	无机汞
SSD-USA	对数-三角函数	7.28	0.86
SSD-EU	对数-逻辑斯谛	0.74	0.54
SSD-RIVM	对数-正态分布	13.4	2.16
SSD-AU & NZ	BurrIII函数	1.34	1.16
	均值	5.69	1.18
	差异率 (d%)	-3.246	-0.017
	1 - d%	4.246	1.017

### 3.3 初步建立应急水质标准方法学

SSD-AU & NZ方法基于BurrIII型函数的方程为:

$$F(x) = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{b}{x}\right)^{c^k}\right]} \quad (1)$$

式(1)中,  $b$ 、 $c$ 和 $k$ 为函数的3个参数,当 $k$ 趋于无穷大时, Burr III分布可变化为 ReWeibull分布;当 $c$ 趋于无穷大时,可变化为 RePareto分布。实际应用中,当 $k$ 值大于100时,就可以重新应用 ReWeibull分布函数进行拟合,当 $c$ 值大于80时,就可以用 RePareto分布。

在利用 Burr III型函数构建的 SSD曲线上,当 $q\%$ 的生物受到胁迫时,所对应的污染物的浓度为 $HC_q$ ,应用 Burr III分布计算 $HC_q$ 的公式为:

$$HC_q = \frac{b}{\left[ \left( \frac{1}{q} \right)^{\frac{1}{k}} - 1 \right]^{\frac{1}{c}}} \quad (2)$$

生物受胁迫的比例不同时,污染物引起的生态风险也不同。荷兰在水环境生态风险评估中,设定水生生物受胁迫的比例达到50%时为严重风险<sup>[3]</sup>。而一般认为,水环境中95%的水生生物受到保护时,水体基本无生态风险。参照以上标准,本文依据水生生物受胁迫的不同比例而设定4级生态风险,分别对应于4级应急水质标准,如图1所示。

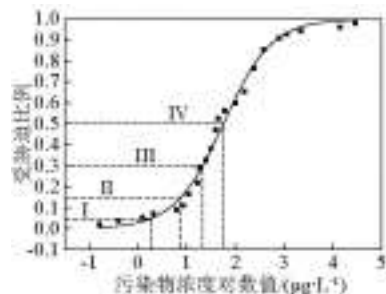


图1 SSD曲线示意图

Fig.1 Sketch map of SSD fitting

注:I、II、III和IV依次代表受胁迫的生物比例分别为5%、15%、30%和50%时(Y轴)对应的4级应急水质标准限值(X轴),风险含义分别为有潜在风险(I级)、有一定风险(II级)、有明显风险(III级)和有严重风险(IV级)

4级生态风险分别为IV级:有严重风险(超过50%生物受胁迫);III级:有明显风险(超过30%生物受胁迫);II级:有一定风险(超过15%生物受胁迫);I级:有潜在风险(超过5%生物受胁迫)。另外,水质标准等于 $HC$ 除以矫正因子,根据美国及荷兰等国制定的技术导则,矫正因子一般取值为1~10<sup>[3, 6]</sup>。因水体中污染物浓度越大时,风险的不

确定性越大,本文设定在计算标准时,从IV级到I级标准矫正因子的取值依次为10、8、5和2。

由于国际主流的4种SSD方法的计算结果差异较为明显,因此本文以SSD-AU & NZ方法为基础,综合考虑其他3种SSD方法的计算结果和上述风险分级理念,制定应急水质标准方法学如下:

- 1)按照数据规范搜集污染物对水生生物的急性毒性数据;
- 2)分别采用SSD-AU & NZ等主流SSD方法计算 $HC_s$ ;
- 3)计算 $HC_s$ 的算术平均值: $HC_{s,v}$ ;
- 4)计算SSD-AU & NZ方法的 $HC_s$ 与 $HC_{s,v}$ 的差异率: $d\%$ ;
- 5)采用SSD-AU & NZ方法,结合评估因子(AF)矫正计算 $HC_x$ ;
- 6)最终应急水质标准等于 $HC_x \times (1 - d\%)$ 。

### 3.4 六价铬和无机汞应急水质标准推算与情景分析

采用上述建立的应急水质标准方法学,利用表1和表2中的生物毒性数据,推算六价铬和无机汞的应急水质标准,SSD拟合结果见图2,推算结果见表4。

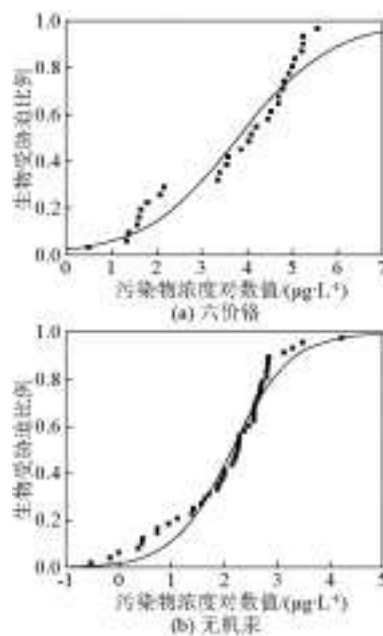


图2 铬(六价)和无机汞SSD拟合曲线

Fig.2 SSD fitting curves of chromium (VI) and inorganic mercury

表4 铬(六价)和无机汞应急水质标准限值

Table 4 Emergency WQs of chromium (VI) and inorganic mercury

标准等级	风险描述	受胁迫生物比例/%	应急标准限值/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	
			六价铬*	无机汞
IV	有严重风险	>50	797	15.6
III	有明显风险	>30	161	6.25
II	有一定风险	>15	21.0	2.32
I	有潜在风险	>5	2.85	0.59

注：“\*”表示因不同区间数据点分布的差异性，不同等级标准值差异过大，分别利用各等级 $d\%$ 推算标准值以降低不确定性

应用提出的应急标准限值进行情景分析,结果如下:以现行地表水环境质量标准(GB 3838—2002)中规定的IV类标准为例,六价铬和总汞(尚没有无机汞水质标准)的标准限值分别为 $50\mu\text{g/L}$ 和 $1\mu\text{g/L}$ ,参照表4可知,在突发性污染事故中,相对于IV类标准,汞或六价铬超标16倍左右时,均进入严重风险级别;汞超标6倍、六价铬超标3倍左右时,水体进入明显风险级别。对于六价铬,当污染事故中常见溞类开始死亡时,表明污染开始具有一定风险;青虾开始死亡时,进入明显风险级别;鳙鱼或蝌蚪开始死亡时,污染进入严重风险级别。对于汞的突发性污染,当鲫鱼和溞类开始死亡时表明有一定的风险;青虾开始死亡时进入明显风险级别;底栖生物水丝蚓和蟹类开始死亡时,汞污染开始进入严重风险级别。

#### 4 讨论

应急水质标准在突发性水环境污染事故的应急处置中具有重要作用,特别是在现时污染事故频发的态势下尤其如此。目前,我国用于突发性污染事故风险评估的水质标准是现行的地表水环境质量标准,在事故应急处置中给出的分析结论一般为超出地表水某类标准多少倍,这种评估方法和结论难以深刻理解污染事故带来的风险和对水生态系统和水生生物群落造成的危害。因此,世界各国先后开展了应急水质标准方法学研究,不同程度地建立了应急水质标准技术体系和相关限值<sup>[2, 3, 6]</sup>,而我国相关研究甚少。

本文选择了我国流域中常见的重金属污染物六价铬和无机汞开展应急水质标准研究,通过对两者的生物毒性数据相比可知,浮游甲壳类都属于比较敏感的类群,两栖类的敏感性中等偏高,环节动物的敏感性与两栖类类似。鱼类对于两种污染物的敏感性差异较为明显,大部分鱼类对六价铬的敏

感性都比较低。对于无机汞而言,不同鱼类的敏感性差异较大,即使都是鲤科鱼类也存在这种现象,如鲫鱼敏感性排序第2,而鲤鱼排序第18,这表明在不同的突发性重金属污染事故安全性评价中,需要关注的鱼类种群不同。

推算水质基准或者进行生态风险评估的主流技术方法为SSD,常见的SSD方法大约有4种。常有研究对不同的SSD方法推算的基准结果进行比较,对于不同的污染物得出的结论也不尽相同<sup>[34-37]</sup>。本文综合考虑不同SSD方法的推算结果与方法应用的便捷性,在利用SSD-AU&NZ方法进行初步计算的基础上,建立了综合的应急水质标准方法学。在方法的建立过程中是以 $\text{HC}_5$ 的计算为基础的,这就要求不同SSD方法计算所得的 $\text{HC}_{15}$ 、 $\text{HC}_{30}$ 和 $\text{HC}_{50}$ 的差异程度类似,否则统一利用 $\text{HC}_5$ 计算的不同级别应急标准限值会有较大的不确定性,这也是六价铬的应急标准推算时使用不同等级 $d\%$ 的原因(见表4)。

根据前人研究结果<sup>[38]</sup>,将本文应急水质标准的适用时间设定为3h,超出3h将会加大风险。如何进一步评估突发性污染时间延长带来的生态风险是世界范围内的难题,但依据该污染物的物种敏感度排序,可以找出一些典型的代表性生物作为指示生物表征当时的生态风险,大致判断污染对水生态安全带来的风险程度。如本文的情景分析中提出的常见溞类、青虾、两栖类、鲫鱼和鲤鱼等就可以起到风险指示生物的作用。根据不同指示生物的生存状态,可以大致表征不同的污染风险。

#### 5 结语

1)基于SSD和风险评估技术,初步建立了分级应急水质标准方法学,将受污染物暴露胁迫的水生生物比例达到5%、15%、30%和50%时对应的生态风险级别分别设定为I级、II级、III级和IV级,应

急标准限值也相应分为4级,具体推算方法分为6步,见3.3。

2)应用建立的应急标准方法学,推算得到的六价铬4级应急水质标准分别为2.85 μg/L、21.0 μg/L、161 μg/L和797 μg/L;无机汞4级应急水质标准分别为0.59 μg/L、2.32 μg/L、6.25 μg/L和15.6 μg/L。

3)初步提出六价铬的风险指示生物为溞类(一定风险)、青虾(明显风险)和鳙鱼或蝌蚪(严重风险);无机汞的风险指示生物为鲫鱼或溞类(一定风险)、青虾(明显风险)、水丝蚓或蟹类(严重风险)。

#### 参考文献

- [1] National Technical Advisory Committee to the Secretary of the Interior. Water quality criteria[R]. Washington D. C.: U.S. Government Printing Office, 1968.
- [2] CCME. A protocol for the derivation of water quality guidelines for the protection of aquatic life[R]. Winnipeg, Manitoba: Canadian Council of Ministers of the Environment, 2007.
- [3] Van Vlaardingen P L A, Verbruggen E M J. Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of "international and national environmental quality standards for substances in the Netherlands" (INS)[R]. Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment, 2007.
- [4] Casadevall M, Fresco P C, Kortenkamp A. Chromium-mediated DNA damage: Oxidative pathways resulting in the formation of DNA breaks and a basic site[J]. *Chemico-Biological Interactions*, 1999, 123(2):117-132.
- [5] Elumalai M, Antunes C, Guilhermino L. Enzymatic biomarkers in the crab *Carcinus maenas* from the Minho River estuary (NW Portugal) exposed to zinc and mercury[J]. *Chemosphere*, 2007, 66:1249-1255.
- [6] USEPA. PB 85-227049 Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses[S]. Washington D. C.: Springfield VA, 1985.
- [7] Aldenberg T, Solb W. Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1993, 25(1):48-63.
- [8] Van Vlaardingen P L A, Traas T P, Wintersen A M, et al. ETX2.0—A program to calculate hazardous concentration and fraction affected, based on normally distributed toxicity data[R]. Bilthoven, Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), 2004.
- [9] Australia's Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation. A flexible approach to species protection[EB/OL]. <http://www.cmis.csiro.au/envir/burrliz/2008>.
- [10] Baudouin M F, Scoppa P. Acute toxicity of various metals to freshwater zooplankton[J]. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, 1974, 12(6):745-751.
- [11] Mount D I. Description of the toxicity tests performed on Cr<sup>6+</sup> using cladocerans[R]. Duluth: U.S. EPA, 1982.
- [12] 吴永贵, 黄建国, 袁玲. 利用隆线趋光行为评价铬的生物毒性[J]. *应用生态学报*, 2005, 16(1):171-174.
- [13] 吕耀平, 李小玲, 贾秀英. Cr<sup>6+</sup>、Mn<sup>7+</sup>和Hg<sup>2+</sup>对青虾的毒性和联合毒性研究[J]. *上海水产大学学报*, 2007, 16(6):549-554.
- [14] Maestre Z, Martinez-Madrid M, Rodriguez P. Monitoring the sensitivity of the oligochaete *Tubifex tubifex* in laboratory cultures using three toxicants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72:2083-2089.
- [15] Di Marzio W D, Castaldo D, Pantani A C, et al. Relative sensitivity of hyporheic copepods to chemicals[J]. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, 2009, 82(4):488-491.
- [16] 叶素兰, 余治平. Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cr<sup>6+</sup>对鳙胚胎和仔鱼的急性致毒效应[J]. *水产科学*, 2009, 28(5):263-267.
- [17] 王维君. 铬对中国林蛙(*Rana chensiensis*)幼体的毒性效应[D]. 西安:陕西师范大学, 2006.
- [18] Jop K M, Parkerton T F, Rodgers J H, et al. Comparative toxicity and speciation of two hexavalent chromium salts in acute toxicity tests[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1987, 6(9):697-703.
- [19] 陈细香, 谢嘉华, 卢昌义, 等. 汞和铬对黄鳝的急性毒性研究[J]. *水利渔业*, 2008, 28(2):103-104.
- [20] Mukhopadhyay M K, Ghosh B B, Bacchi M M. Toxicity of heavy metals to fish, prawn and fish food organisms of hooghly estuarine system[J]. *Geobios*, 1994, 21(1):13-17.
- [21] Thatheyus A J. Behavioral alterations induced by nickel and chromium in common carp *Cyprinus carpio* var communis (Linn)[J]. *Environment Ecology*, 1992, 10(4):911-913.
- [22] Birge W J, Black J A, Westerman A G, et al. The effects of mercury on reproduction of fish and amphibians[C]// Nriagu O (Ed.). *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*. New York: Elsevier/North-Holland Biomedical Press, 1979: 629-655.
- [23] Pokethitiyook P, Upatham E S, Leelaphunt O. Acute toxicity of various metals to *Moina macrocopa*[J]. *Natural History Bulletin Siam Society*, 1987, 35(1-2):47-56.
- [24] Jindal R, Verma A. Heavy metal toxicity to *Daphnia pulex*[J]. *Indian Journal of Environmental Health*, 1996, 32(3):289-292.
- [25] Paulose P V. Comparative study of inorganic and organic mercury poisoning on selected freshwater organisms[J]. *Journal of Environmental Biology*, 1988, 9(2):203-206.
- [26] Bailey H C, Liu D H W. *Lumbriculus variegatus*, a benthic oligochaete, as a bioassay organism[C]// Eaton J C, Parrish P R, Hendricks A C (Eds.). *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment, the 3rd Symposium, ASTM STP 707*. Philadelphia, PA, 1980: 205-215.
- [27] Chapman P M, Farrell M A, Brinkhurst R O. Relative tolerances of selected aquatic oligochaetes to individual pollutants and environmental factors[J]. *Aquatic Toxicology*, 1982(2):47-67.
- [28] 宋维彦, 辛荣, 李慷均. Hg<sup>2+</sup>对3种水生生物的急性毒性作用研究[J]. *现代农业科技*, 2009(18):264-265.
- [29] 温茹淑, 郑清梅, 方展强, 等. 汞、铅对草鱼的急性毒性及安全浓度评价[J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(16):4863-4864, 4914.
- [30] 赵艳民. 水体Hg<sup>2+</sup>对中华绒螯蟹毒性作用研究[D]. 天津:南开大学, 2009.
- [31] 徐纪芸, 潘奕陶, 池振新, 等. 汞对中国林蛙蝌蚪的毒性效应[J]. *东北师大学报(自然科学版)*, 2010, 42(4):138-143.
- [32] 高晓莉, 齐凤生, 罗胡英, 等. 铜、汞、铬对泥鳅的急性毒性和联合毒性实验[J]. *水利渔业*, 2003, 23(2):63-64.
- [33] Warnick S L, Bell H L. The acute toxicity of some heavy metals to different species of aquatic insects[J]. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1969, 41:280-284.
- [34] Wheeler J R, Grist E P M, Leung K M Y, et al. Species sensitivity distributions: Data and model choice[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45:192-202.

- [35] 闫振广, 孟 伟, 刘征涛, 等. 辽河流域氨氮水质基准与应急标准探讨[J]. 中国环境科学, 2011, 31(11):1829-1835.
- [36] 吴丰昌, 孟 伟, 张瑞卿, 等. 保护淡水水生生物硝基苯水质基准研究[J]. 环境科学研究, 2011, 24(1):1-10.
- [37] 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.
- [38] Jin X W, Lei B L, Xu Y P, et al. Methodologies for deriving water quality criteria to protect aquatic life (ALC) and proposal for development of ALC in China: A review[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009, 4(5):609-616.

## Development of emergency water quality standards for $\text{Cr}^{6+}$ and $\text{Hg}^{2+}$ in Liaohe River basin

Yan Zhenguang<sup>1,2</sup>, Liu Zhengtao<sup>1,2</sup>, Meng Wei<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Ecological Effect and Risk Assessment of Chemical, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**[Abstract]** The acute toxicity data of  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  to the aquatic organisms in Liaohe River basin was collected and screened. Calculated results of criteria values of international species sensitivity distribution (SSD) methods were evaluated through data analysis. The comprehensive methodologies of emergency water quality standard (WQS) were established based on the SSD method of Australia and New Zealand according to the evaluation results. The affected fractions of the aquatic organisms was set to be 5 %, 15 %, 30 % and 50 %, corresponding to the risk grades of I, II, III and IV, and four-grade emergency WQS, respectively. The emergency WQS for  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  in the Liao River basin were derived and the corresponding risk indicators were also proposed. The results showed that the four-grade emergency WQSs for  $\text{Cr}^{6+}$  were 2.85  $\mu\text{g/L}$ , 21.0  $\mu\text{g/L}$ , 161  $\mu\text{g/L}$  and 797  $\mu\text{g/L}$ , respectively, and the risk indicators were daphnia (grade II), shrimp (grade III), and the bighead fish or tadpole (grade IV). The four-grade emergency WQSs for  $\text{Hg}^{2+}$  were 0.59  $\mu\text{g/L}$ , 2.32  $\mu\text{g/L}$ , 6.25  $\mu\text{g/L}$  and 15.6  $\mu\text{g/L}$ , respectively, and the risk indicators were crucian carp or daphnia (grade II), shrimp (grade III), and worm or crab (grade IV). The results provide valuable information for the risk analysis of emergency ambient water environmental pollution accident.

**[Key words]** Liaohe River basin;  $\text{Cr}^{6+}$ ;  $\text{Hg}^{2+}$ ; emergency water quality standards; risk indicators