

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20200226001

王莉, 刘静, 柳振铎, 等. 十二烷基苯磺酸钠淡水水质基准初探及生态风险评估[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(3): 280-290

Wang L, Liu J, Liu Z D, et al. Preliminary investigation of freshwater water quality criteria and ecological risk assessment of LAS [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(3): 280-290 (in Chinese)

十二烷基苯磺酸钠淡水水质基准初探及生态风险评估

王莉^{1,*}, 刘静², 柳振铎², 李超华²

1. 郑州大学生态与环境学院, 郑州 450001

2. 郑州大学水利科学与工程学院, 郑州 450001

收稿日期: 2020-02-26 录用日期: 2020-05-20

摘要: 十二烷基苯磺酸钠(LAS)是一种常用的洗涤剂,具有难降解和易残留等特点,是我国水体中普遍存在的有害物质。当水中 LAS 浓度过高时,会对淡水水生生物的生存产生不利影响。以 LAS 为研究对象,结合我国淡水水生生物组成特征,筛选国内外文献中有关 LAS 水生生物毒性数据,涵盖 5 门 12 科 19 种,共 40 个急性毒性数据。运用毒性百分数排序法(SSR)和物种敏感度分布曲线法(SSD)进行推导,结果表明,利用 SSR 法推导出基准最大浓度(CMC)为 $0.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、利用急慢性比(取 10)求得基准连续浓度(CCC)为 $0.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;利用 SSD 法得到 CMC 为 $0.58 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, CCC 为 $0.12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。2 种方法结果相近,从安全角度考虑,选取 SSR 法所求的水质基准为最终结果。风险评估结果显示,我国水体中存在 LAS 潜在生态风险,且主要集中在城市水体中。

关键词: 十二烷基苯磺酸钠;淡水水生生物;水质基准;毒性百分数排序法;物种敏感度分布曲线法;风险评估

文章编号: 1673-5897(2021)3-280-11 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Preliminary Investigation of Freshwater Water Quality Criteria and Ecological Risk Assessment of LAS

Wang Li^{1,*}, Liu Jing², Liu Zhenduo², Li Chaohua²

1. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

2. School of Water Conservancy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

Received 26 February 2020 accepted 20 May 2020

Abstract: Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) is a commonly used detergent, which is hard to degrade and easy to accumulate in the environment. LAS is a harmful substance that commonly exists in China's water environment. When the concentration of LAS in water reaches a critical level, it will seriously damage the water quality and affect the survival of aquatic organisms. In this study, LAS criteria in freshwater was analyzed based on the ecological features of freshwater organisms in China and the acute toxicity data include 19 species from 12 families, 5 phyla with total data number of 40. Two methods were used to deduce the water quality criteria. First, toxicity percentage rank method (SSR) was used to sort and calculate the data. Secondly, the species sensitivity distribution method (SSD) was used to test and fit the data, the double value reference of LAS of freshwater aquatic organisms

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07204-002-05); 河南省高等学校重点科研项目(19B610004); 郑州大学大学生创新创业训练项目(2019xcyc622)

第一作者: 王莉(1973—), 女, 博士, 教授级高工, 研究方向为水质基准与水环境评价, E-mail: xiawangli@zzu.edu.cn

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: xiawangli@zzu.edu.cn

in China was obtained. The results show that the criteria maximum concentration (CMC) derived by SSR was $0.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the criteria continuous concentration (CCC) was $0.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ using an acute-chronic ratio of 10. The data derived by SSD were $0.58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. Although these results from above two methods were similar, we choose the criteria derived by SSR. The risk assessment showed that LAS might have potential adverse effects on Chinese surface waters, and the pollution is mainly concentrated in urban water bodies.

Keywords: LAS; freshwater aquatic organisms; aquatic quality criteria; toxicity percentile rank method; species sensitivity distribution method; risk assessment

作为水质基准的重要组成部分,水生生物水质基准指水环境中的污染物对水生生物及其使用功能不产生长期和短期不利影响的最高水平或浓度,只有水生生物及其使用功能得到保障,才能保护水生生态系统的完整性^[1]。目前已有的研究主要针对重金属如镉、锌、铜等、少数有机物如硝基苯等以及无机非金属物质氨氮等,如镉的淡水水生生物水质基准^[2]、三氯生的水质基准^[3]等,中华人民共和国环境保护部于2017年发布并实施了《淡水水生生物水质基准制定技术指南》(HJ 831—2017)(下文简称“技术指南”)^[4],标志我国基准研究有了基本的技术标准。

阴离子表面活性剂主要包括十二烷基苯磺酸钠(LAS)、烷基磺酸钠和脂肪醇硫酸钠等物质,其中LAS为最常用的阴离子表面活性剂,在《水质阴离子表面活性剂的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法》(HJ 826—2017)(下文简称“国标检测方法”)^[5]中将阴离子表面活性剂定义为普通合成洗涤剂,规定方法中所检测的物质为LAS。因此LAS的水质基准基本反映了阴离子表面活性剂的水质基准。《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)^[6]规定阴离子表面活性剂的一级A排放标准为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,水体阴离子表面活性剂物质浓度过高时,水体中就会产生泡沫隔绝空气,致使水体中的氧气含量下降,严重影响水生生物的生存^[7]。

目前中国国内地表水LAS依然有超标情况,且污染程度有一定的地域特征。对于流经城市的河流或城市内水体中,LAS超标情况较为严重,如南宁市心圩江LAS浓度高达 $0.81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[8];乌江流域在重庆市段LAS浓度高达 $0.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[9];西安市汉城湖景观水LAS超标率达91.7%^[10]。对于一些较大的河流和湖泊,LAS污染程度则较轻,云南省滇池LAS平均浓度为 $0.052 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[11],海南省南渡江多点采样均 $<0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[12]。

对于国外而言,LAS污染情况依然存在,如马

来西亚^[13]、土耳其^[14]等地均有污染较为严重的水体案例,水体中LAS浓度在 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。

国际上对水质基准开展较多的国家或组织中仅欧盟、澳大利亚及新西兰环保部门对LAS水质基准有官方数据,日本有学者对LAS预测无效应浓度(PNEC)进行了推导。中国国内有关LAS的水质基准推导还未见公开报道,且LAS对水生生物的不利影响较大,因此进行LAS水质基准推导及风险评估尤为重要。

1 数据收集与筛选(Data collection and screening)

1.1 数据收集

本研究收集目前已发表文献中有关LAS的急性慢性数据。毒理数据来源为美国环境保护局毒理数据库(<http://cfpub.epa.gov/c>)、中国知网(<http://www.cnki.net>)和万方(<http://www.wanfangdata.com.cn/>)等中的相关文献,数据收集截至2020年1月3日。

1.2 数据筛选原则

物种筛选参考“技术指南”、美国环境保护局(US EPA)1985年水质基准文件^[1]推荐的淡水水生生物,筛选出中国国内常用于水质基准推导的物种,对于所筛选的物种要求至少覆盖3个营养级,且包括藻类或植物、甲壳类和鱼类。

对物种的选取需比较国内外常用物种,保证与国际接轨,同时保证具有我国水生生物物种特征^[15]。(1)美国水域中鱼类主要是鲑科鱼类,欧盟常用基准推导鱼类通常为鲑鱼、大鲮鳞太阳鱼、海峡鲶鱼等,但我国淡水水域中的鱼类主要是鲤科鱼类,鲤科鱼类在我国水生态系统和渔业生产中占据了重要的地位,结合国内实际情况,选择鲤科鱼类很有必要。(2)大型溞是无脊椎动物的代表性生物,具有易培养、敏感度高等优点,在国内常用于水质基准推导。(3)羊角月牙藻作为淡水水体中常见绿藻之一,其对水环境污染敏感,被选为水环境毒理试验的标准藻种。在物种筛选时重点参考“技术指南”所推荐物种名录,确保物种选择恰当。

所选急性毒性数据和慢性毒性数据在满足实验物种为代表性生物的同时需遵循《美国水质基准制定的方法学指南》^[6]《水质基准的理论与方法学导论》^[7]以及“技术指南”中发布的数据筛选原则。

1.3 筛选结果

基于上述筛选原则,最终得到满足水质基准推导要求的40个急性数据,涵盖5门12科19种,具体筛选结果如表1所示。得到符合基准要求的LAS慢性毒性数据较少,共计3科3种4个数据(表1)。

2 水质基准推导(Derivation of water quality criteria)

目前国外已形成一套较为完善的推导体系^[6]。目前最常用的水质基准推导方法有物种敏感度分布曲线法(SSD)、毒性百分数排序法(SSR)和评价因子法。这些方法各有优劣,且要求的毒性数据、最终输出结果也各有不同,在本研究水质基准推导中拟选

用SSD和SSR这2种方法。2种方法均需要利用属平均急性毒性数据(GMAV),GMAV计算结果如表2所示。

2.1 SSR法

SSR法计算基准最大浓度(CMC)时需先求得最终急性值(FAV),CMC为FAV的一半。基准连续浓度(CCC)为最终残留值、最终植物值和最终慢性值(FCV)三者中最小者。在本次推导中因为慢性毒性数据及植物毒性数据较少,故对于最终残留值及最终植物值未进行推导,取FCV为CCC。推导过程参照“技术指南”^[4],对最为敏感的4个属,即累积概率(P)最小的4个属的GMAV进行拟合,公式如下:

$$S^2 = \frac{(\sum (\ln GMAV)^2 - (\sum (\ln GMAV))^2 / 4)}{\sum (P) - (\sum (\sqrt{P}))^2 / 4} \quad (1)$$

$$L = [\sum (\ln GMAV) - S(\sum (\sqrt{P}))] / 4 \quad (2)$$

$$A = S(\sqrt{0.05}) + L \quad (3)$$

表1 用于推导十二烷基苯磺酸钠(LAS)水质基准的毒性数据

Table 1 Toxicity data for deriving Chinese water quality criteria of linear alkylbenzene sulfonates (LAS)

| 序号 Rank | 属 Genus | 种 Species | 物种拉丁名 Latin name of species | ρ (LAS)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 毒性终点 Toxic end point | 数据来源 Data source |
|------------|-------------------------|--------------|---|--|-------------------------|---------------------|
| 1 | 网纹蚤属 <i>Reticulus</i> | 模糊网纹蚤 | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | 7.81 | 48 h-EC ₅₀ | [18] |
| 2 | 白虾属 <i>Exopalaemon</i> | 脊尾白虾 | <i>Palaemon carinicauda</i> | 14.4 | 96 h-LC ₅₀ | [19] |
| 3 | 臂尾轮虫属 <i>Brachionus</i> | 萼花臂尾轮虫 | <i>Brachionus calyciflorus</i> Pallas | 4 | 48 h-EC ₅₀ | [20] |
| 4 | 鲫属 <i>Carassius</i> | 鲫鱼 | <i>Carassius auratus</i> (Linnaeus) | 16.96 | 96 h-LC ₅₀ | [21] |
| 5 | 鲫属 <i>Carassius</i> | 鲫鱼 | <i>Carassius auratus</i> (Linnaeus) | 16.96 | 96 h-LC ₅₀ | [22] |
| 6 | 鲫属 <i>Carassius</i> | 草金鱼 | Goldfish <i>Carassius auratus red var</i> | 8.6 | 96 h-LC ₅₀ | [23] |
| 7 | 鲫属 <i>Carassius</i> | 彭泽鲫 | <i>Carassius auratus</i> | 8.43 | 96 h-LC ₅₀ | [24] |
| 8 | 鲤属 <i>Cyprinus</i> | 鲤鱼 | <i>Cyprinus carpio</i> | 3.74 | 48 h-LC ₅₀ | [25] |
| 9 | 鲤属 <i>Cyprinus</i> | 鲤鱼 | <i>Cyprinus carpio</i> | 3.74 | 48 h-LC ₅₀ | [26] |
| 10 | 鲤属 <i>Cyprinus</i> | 鲤鱼 | <i>Cyprinus carpio</i> | 2.23 | 96 h-LC ₅₀ | [26] |
| 11 | 罗非鱼属 <i>Oreochromis</i> | 奥尼罗非鱼 | <i>Oreochromis aureus</i> | 8.48 | 96 h-LC ₅₀ | [27] |
| 12 | 裸腹溞属 <i>Moina</i> | 多刺裸腹溞 | <i>Moina macrocopa</i> | 7.1 | 48 h-LC ₅₀ | [28] |
| 13 | 泥鳅属 <i>Misgurnus</i> | 泥鳅 | <i>Misgurnus anguillicaudatus</i> | 12.94 | 96 h-LC ₅₀ | [29] |
| 14 | 泥鳅属 <i>Misgurnus</i> | 泥鳅 | <i>Misgurnus anguillicaudatus</i> | 8.698 | 96 h-LC ₅₀ | [30] |
| 15 | 泥鳅属 <i>Misgurnus</i> | 泥鳅 | <i>Misgurnus anguillicaudatus</i> | 18.698 | 96 h-LC ₅₀ | [31] |
| 16 | 胖头鲮属 <i>Pimephales</i> | 胖头鲮 | <i>Pimephales promelas</i> | 3.4 | 96 h-LC ₅₀ | [32] |
| 17 | 青鳉属 <i>Oryzias</i> | 青鳉鱼 | <i>Oryzias latipes</i> | 36 | 48 h-LC ₅₀ | [33] |
| 18 | 青鳉属 <i>Oryzias</i> | 青鳉鱼 | <i>Oryzias latipes</i> | 36 | 48 h-LC ₅₀ | [33] |
| 19 | 青鳉属 <i>Oryzias</i> | 青鳉鱼 | <i>Oryzias latipes</i> | 0.7 | 48 h-LC ₅₀ | [34] |
| 20 | 青鳉属 <i>Oryzias</i> | 青鳉鱼 | <i>Oryzias latipes</i> | 36 | 48 h-LC ₅₀ | [33] |
| 21 | 三角涡虫属 <i>Dugesia</i> | 日本三角涡虫 | <i>Dugesia japonica</i> | 1.79 | 48 h-LC ₅₀ | [35] |
| 22 | 三角涡虫属 <i>Dugesia</i> | 日本三角涡虫 | <i>Dugesia japonica</i> | 1.45 | 96 h-LC ₅₀ | [35] |
| 23 | 三角涡虫属 <i>Dugesia</i> | 日本三角涡虫 | <i>Dugesia japonica</i> | 1.51 | 72 h-LC ₅₀ | [35] |
| 24 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 大型溞 | <i>Daphnia magna</i> Straus | 6.2 | 96 h-LC ₅₀ | [36] |
| 25 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 大型溞 | <i>Daphnia magna</i> Straus | 5.88 | 48 h-EC ₅₀ | [32] |
| 26 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 大型溞 | <i>Daphnia magna</i> Straus | 9.5 | 48 h-EC ₅₀ | [37] |

续表1

| 序号 Rank | 属 Genus | 种 Species | 物种拉丁名 Latin name of species | ρ (LAS)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 毒性终点 Toxic end point | 数据来源 Data source |
|------------|--------------------------|--------------|----------------------------------|--|-------------------------|---------------------|
| 27 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 大型溞 | <i>Daphnia magna</i> Straus | 7.5 | 48 h-EC ₅₀ | [37] |
| 28 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 大型溞 | <i>Daphnia magna</i> Straus | 0.2 | 48 h-EC ₅₀ | [32] |
| 29 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 大型溞 | <i>Daphnia magna</i> Straus | 9.546 | 48 h-LC ₅₀ | [38] |
| 30 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 大型蚤 | <i>Daphnia magna</i> | 6.2 | 96 h-LC ₅₀ | [25] |
| 31 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 大型蚤 | <i>Daphnia magna</i> | 3.83 | 48 h-EC ₅₀ | [26] |
| 32 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 淡水枝角水蚤 | <i>Daphnia pulex</i> | 0.15 | 48 h-EC ₅₀ | [32] |
| 33 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 淡水枝角水蚤 | <i>Daphnia pulex</i> | 19.87 | 48 h-LC ₅₀ | [39] |
| 34 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 隆线溞 | <i>Daphnia carinata</i> King | 5.26 | 48 h-LC ₅₀ | [40] |
| 35 | 太阳鱼属 <i>Lepomis</i> | 蓝鳃太阳鱼 | <i>Lepomis macrochirus</i> | 6.5 | 96 h-LC ₅₀ | [41] |
| 36 | 太阳鱼属 <i>Lepomis</i> | 蓝鳃太阳鱼 | <i>Lepomis macrochirus</i> | 1.18 | 96 h-LC ₅₀ | [32] |
| 37 | 月牙藻属 <i>Crescent</i> | 羊角月芽藻 | <i>Selenastrum capricornutum</i> | 171.96 | 96 h-EC ₅₀ | [42] |
| 38 | 月牙藻属 <i>Crescent</i> | 羊角月芽藻 | <i>Selenastrum capricornutum</i> | 70.27 | 96 h-EC ₅₀ | [42] |
| 39 | 月牙藻属 <i>Crescent</i> | 羊角月芽藻 | <i>Selenastrum capricornutum</i> | 70.27 | 96 h-EC ₅₀ | [32] |
| 40 | 月牙藻属 <i>Crescent</i> | 羊角月芽藻 | <i>Selenastrum capricornutum</i> | 149.53 | 96 h-EC ₅₀ | [43] |
| 41 | 三角涡虫属 <i>Dugesia</i> | 日本三角涡虫 | <i>Dugesia japonica</i> | 0.23 | 7 d-LC ₅₀ | [34] |
| 42 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 大型溞 | <i>Daphnia magna</i> Straus | 1 | 14 d-LC ₅₀ | [36] |
| 43 | 网纹蚤属 <i>Ceriodaphnia</i> | 模糊网纹蚤 | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | 19.87 | 7 d-LC ₅₀ | [39] |
| 44 | 网纹蚤属 <i>Ceriodaphnia</i> | 模糊网纹蚤 | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | 4 | 7 d-NOEC | [39] |

注:LC₅₀表示半致死浓度,EC₅₀表示半最大效应浓度,NOEC表示最大无影响浓度, ρ (LAS)表示LAS浓度。

Note: LC₅₀ represents the half lethal concentration; EC₅₀ represents the half maximum effect concentration; NOEC represents the maximum no effect concentration; ρ (LAS) represents the LAS concentration.

表2 LAS的属平均急性毒性值(GMAV)和种平均急性毒性值(SMAV)

Table 2 Summary of the genus mean acute value (GMAV) and species mean acute value (SMAV) of LAS to aquatic organisms

| 序号 Rank | 属 Genus | 物种 Species | 拉丁名 Latin name of species | SMAV /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | GMAV /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 数据来源 Data source |
|------------|-------------------------|---------------|---------------------------------------|--|--|---------------------|
| 1 | 三角涡虫属 <i>Dugesia</i> | 日本三角涡虫 | <i>Dugesia japonica</i> | 1.58 | 1.58 | [35,38] |
| 2 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 淡水枝角水蚤 | <i>Daphnia pulex</i> | 1.73 | 3.68 | [35,39] |
| 3 | 太阳鱼属 <i>Lepomis</i> | 蓝鳃太阳鱼 | <i>Lepomis macrochirus</i> | 2.77 | 2.77 | [35,41] |
| 4 | 鲤鱼属 <i>Cyprinus</i> | 鲤鱼 | <i>Cyprinus carpio</i> | 3.15 | 3.15 | [25-26,29] |
| 5 | 裸腹溞属 <i>Moina</i> | 多刺裸腹溞 | <i>Moina macrocopa</i> | 7.1 | 7.1 | [28] |
| 6 | 胖头鲮属 <i>Pimephales</i> | 胖头鲮 | <i>Pimephales promelas</i> | 3.4 | 3.4 | [32] |
| 7 | 臂尾轮虫属 <i>Brachionus</i> | 萼花臂尾轮虫 | <i>Brachionus calyciflorus</i> Pallas | 4 | 4 | [20] |
| 8 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 大型溞 | <i>Daphnia magna</i> Straus | 4.13 | 3.68 | [35-38,40] |
| 9 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 大型蚤 | <i>Daphnia magna</i> | 4.87 | 3.68 | [28-29] |
| 10 | 溞属 <i>Daphnia</i> | 隆线溞 | <i>Daphnia carinata</i> King | 5.26 | 3.68 | [40] |
| 11 | 网纹蚤属 <i>Reticulus</i> | 模糊网纹蚤 | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | 7.81 | 7.81 | [18] |
| 12 | 鲫鱼属 <i>Carassius</i> | 彭泽鲫 | <i>Carassius auratus</i> | 8.43 | 10.71 | [24] |
| 13 | 罗非鱼属 <i>Oreochromis</i> | 奥尼罗非鱼 | <i>Oreochromis aureus</i> | 8.48 | 8.48 | [27] |
| 14 | 鲫鱼属 <i>Carassius</i> | 草金鱼 | <i>Carassius auratus red var.</i> | 8.6 | 10.71 | [23] |
| 15 | 泥鳅属 <i>Misgurnus</i> | 泥鳅 | <i>Misgurnus anguillicaudatus</i> | 12.81 | 12.81 | [29-31] |
| 16 | 青鳉属 <i>Oryzias</i> | 青鳉鱼 | <i>Oryzias latipes</i> | 13.44 | 13.44 | [33-34,36] |
| 17 | 白虾属 <i>Exopalaemon</i> | 脊尾白虾 | <i>Palaemon carinicauda</i> | 14.4 | 14.4 | [19] |
| 18 | 鲫鱼属 <i>Carassius</i> | 鲫鱼 | <i>Carassius auratus</i> (Linnaeus) | 16.96 | 10.71 | [21-22] |
| 19 | 月牙藻属 <i>Selenastrum</i> | 羊角月芽藻 | <i>Selenastrum capricornutum</i> | 106.15 | 106.15 | [35,42-43] |

$$FAV = e^{-A} \quad (4)$$

$$CMC = \frac{FAV}{2} \quad (5)$$

式中:GMAV 为属平均急性毒性值; P 为累积概率;FAV 为最终急性值;CMC 为基准最大浓度, L 、 S 和 A 为计算过程的中间量,没有具体意义。

利用急慢性比(ACR)计算 FCV。

$$FCV = FAV/ACR \quad (6)$$

根据经验选取 ACR=10。经计算推导,CCC 取 FCV。

2.2 SSD 法

SSD 曲线理论最初于 20 世纪 70 年代提出^[44]。SSD 在水质基准的推导中广泛应用。该方法首先对毒性数据进行正态分布检验,然后对污染物浓度与敏感性分布累积概率进行拟合分析,不同地区水生生物物种构成不尽相同,毒性数据的组成也有较大差异,目前还未发现某一特定模型能够较好地拟合所有的数据集^[45-47],因此在选择模型时需评价比较不同模型的拟合度。再利用所得模型计算得到能够保护大多数淡水水生生物的污染物允许浓度。

首先对毒性数据求对数,选用多种模型进行拟合,其中,横坐标为毒性数据的对数值,纵坐标为累积概率,对各个模型的拟合度进行比较,选取最佳者,拟合曲线即为 SSD 曲线,所得到基准值即为保护(1- P)物种的污染物最大允许浓度。目前国际上一般选取 P 为 5%,即为计算能够保护 95% 物种的污染物浓度(HC₅),得到 CMC 为 HC₅ 的 1/2。

在本次推导过程中,由于水生生物慢性毒性数据较少,不足以建立模型,所以拟采用 HC₅ 除以 ACR 得到 CCC,其中 ACR 取 10。

3 结果 (Results)

3.1 SSR 法推导

对 GMAV 进行排序得到对 LAS 毒性最敏感的

4 个属分别为:三角涡虫属、太阳鱼属、鲤属和胖头鲮属,四者的 GMAV 分别为 1.58、2.77、3.15 和 3.40 mg·L⁻¹(表 3)。由上述公式计算出 FAV 为 1.12 mg·L⁻¹,CMC 为 0.56 mg·L⁻¹。

由于收集到的符合基准推导要求的 LAS 慢性毒性数据只有 4 个数据,不满足推导 ACR 需要至少 3 个物种在同样实验条件下(1 种鱼类、1 种无脊椎动物、1 种对急性暴露敏感的淡水物种)的急、慢性毒性数据的数据要求,US EPA(1986)、OECD(1992)和澳大利亚及新西兰 (ANZECC 和 ARMCANZ, 2020)推荐使用 10 作为 ACR 的默认值,故将 ACR 取为 10。计算得 LAS 的 FCV 为 0.11 mg·L⁻¹,CCC 取 FCV,为 0.11 mg·L⁻¹。

3.2 SSD 法推导

利用 SPSS24.0 对 GMAV(表 2)取对数后的数据进行正态分布检验,毒性数据满足正态分布要求。用软件 Origin8.0 按照 3.1.2 节的方法分析表 1 的急性毒性数据,分别采用 Slogistic1 模型、SRichards2 模型、Logistic 模型和 DoseResp 模型进行曲线拟合(图 1),拟合曲线的具体结果如表 4 所示。

由表 4 可知,Slogistic1 模型的 R^2 最接近于 1,拟合度最好,因此,本研究采用 Slogistic1 模型,计算累积概率为 0.05 时,其 HC₅ 为 1.16 mg·L⁻¹,CMC 为 HC₅ 的一半,为 0.58 mg·L⁻¹。其中 ACR 取 10,得到 CCC 为 0.12 mg·L⁻¹。

4 讨论 (Discussion)

国内未见关于 LAS 的水生生物水质基准的研究报道,对 LAS 研究多为其生物毒性试验^[48-50]。

本研究采用 SSD 和 SSR 这 2 种方法,得到的 2 组水质基准结果接近。推导所得水质基准与地表水环境质量标准中阴离子表面活性剂标准限值的比较如表 5 所示。

表 3 LAS 对我国淡水水生生物的最终急性值 (FAV)

Table 3 Calculation of final acute value (FAV) of LAS on aquatic organisms in China

| 序号 Rank | 属 Genus | P | Sqrt(P) | GMAV | ln(GMAV) | ln(GMAV) ² |
|---------|------------------------|-------|-------------|-------|----------|-----------------------|
| 1 | 三角涡虫属 <i>Dugesia</i> | 0.067 | 0.258 | 1.577 | 0.455 | 0.207 |
| 2 | 太阳鱼属 <i>Lepomis</i> | 0.133 | 0.365 | 2.769 | 1.019 | 1.038 |
| 3 | 鲤属 <i>Cyprinus</i> | 0.200 | 0.447 | 3.148 | 1.147 | 1.315 |
| 4 | 胖头鲮属 <i>Pimephales</i> | 0.267 | 0.516 | 3.400 | 1.224 | 1.498 |

注:GMAV 为属平均急性毒性值; P 表示累积概率。

Note: GMAV means genus mean acute value; P means cumulative probability.

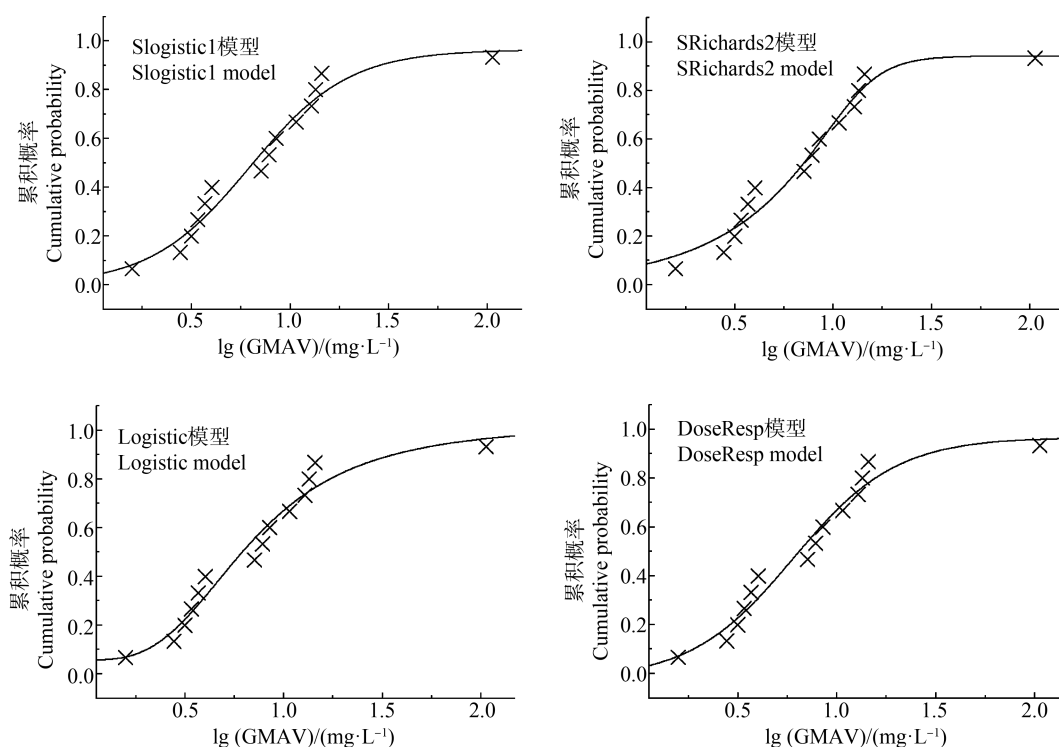


图1 不同模型拟合的LAS的急性物种敏感度分布曲线

Fig. 1 The acute species sensitivity distribution curves of different models for LAS

表4 不同模型拟合LAS的急性物种敏感度分布曲线结果

Table 4 The results of LAS acute species sensitivity distribution curves fitted by different models

| 模型 Model | 拟合公式 Fitting equation | 参数 Parameter | R ² |
|-------------|--|--|----------------|
| Slogistic1 | $y = a / (1 + \exp(-k \times (x - xc)))$ | $a = 0.96477; xc = 0.79363; k = 3.98769$ | 0.96087 |
| SRichards2 | $y = a \times (1 + (d - 1) \times \exp(-k \times (x - xc)))^{1/(1-d)}$ | $a = 0.94173; xc = 0.96303; d = 4.76471; k = 8.41638$ | 0.95972 |
| Logistic | $y = A2 + (A1 - A2) / (1 + (x/x0)^P)$ | $A1 = 0.05745; A2 = 1.02705; x0 = 0.83614; P = 3.04256$ | 0.95095 |
| DoseResp | $y = A1 + (A2 - A1) / (1 + 10^{((\log x0 - x) \times P)})$ | $A1 = -0.02388; A2 = 0.96712; \log x0 = 0.77909; P = 1.6695$ | 0.95712 |

表5 水质标准与LAS基准值的比较

Table 5 Comparison among criteria and standard values of LAS

| 基准推导方法 Methods of criteria derivation | 基准值或标准值/(mg·L ⁻¹) Criteria or standard value/(mg·L ⁻¹) | |
|---|---|--------------------------|
| | 淡水 CCC Freshwater CCC | 淡水 CMC Freshwater CMC |
| | SSR (本研究) SSR (this study) | 0.11 |
| SSD (本研究) SSD (this study) | 0.12 | 0.58 |
| 中国地表水水环境质量标准 I、II、III级标准 ^[51] Primary and secondary and third grade surface water environmental quality standard in China ^[51] | | 0.2 |
| 中国地表水水环境质量标准 IV、V级标准 ^[51] Fourth and fifth grade surface water environmental quality standard in China ^[51] | | 0.3 |

注:CCC表示基准连续浓度,CMC表示基准最大浓度。

Note: CCC represents the reference continuous concentration; CMC represents the reference maximum concentration.

“国标检测方法”中将所测的阴离子表面活性剂浓度以 LAS($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)计,由表5可知,国家现行标准中阴离子表面活性剂标准值高于本研究中2种方法所得的 CCC,在一定程度上反映了其在保护水生生物方面可能存在不足,具有一定的潜在风险。

国际上其他国家也对 LAS 水质基准进行过推导,如欧盟欧洲化学品管理局(European Chemicals Agency, ECHA)预测无效应浓度(PNEC)值为 $0.892\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,基准推导方法为评估因子法(assessment factor, AF),评估因子(AF)取值为10,数据来源于 ECHA。澳大利亚及新西兰(Australian Government Initiative)对 LAS 的基准根据物种保护水平分为:保护水平为99%取 $0.065\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,保护水平为95%取 $0.28\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,保护水平为90%取 $0.52\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,数据来源于澳大利亚及新西兰。日本学者对 LAS 水质基准的推导研究表明,PNEC 为 $0.27\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [52]。

通过对比发现,我国现行地表水质标准与澳大利亚及新西兰基准(参考保护水平为95%,即 HC₅)、日本推导的 LAS 基准值较为接近,在 $0.2\sim 0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。本次所推导的水质基准值与上述值相比偏小,分析原因:(1)目前国际上仅欧盟、澳大利亚及新西兰环保部门对 LAS 水质基准有官方数据,目前国内外有关 LAS 水质基准文献资料还较少,可见 LAS 水质基准还未有共识。(2)欧盟的基准推导所采用的方法为评估因子法,该方法多用作基准的预推导阶段,所得结果与实际基准会有一定差异,结果不宜作为最终基准;在澳大利亚及新西兰环保部门官网上对其 LAS 水质基准可信度评价为低。因此对于 LAS 水质基准的研究不能过度依赖国外基准。(3)差异产生的原因主要是各国水体中物种组成不同,其次各个国家对水质基准指标的选取也不同,部分国家选用 PNEC,部分国家选用 CCC 及 CMC,在保护程度上有一定的差异。

在利用 SSD 法进行拟合时,使用 S 型函数拟合急性数据,综合考虑平方差以及保护95%淡水水生生物的基础上最终选用 Slogistic11 模型,但不排除还有拟合度更高的模型有待深入探讨。传统的 SSD 法和 SSR 法并未考虑物种的数量比例不同等问题,部分学者对这2种方法进行一定改进,如根据物种数量比例的不同调整累积概率 [53] 等。

根据“技术指南”中有关数据筛选的要求,对于一些重要污染物,其毒性如会受到水环境要素(如硬度、pH 和温度等)的影响,在进行基准推导时应考虑

水环境要素的影响,必要时要对建立的数学模型进行一定的修正。目前国内外已有部分学者对影响 LAS 毒性的水环境因素进行过研究,发现高于 LC₅₀ 的 LAS 浓度可能会因钙离子沉淀而降低毒性,即随着水的硬度增加,LAS 的毒性会下降 [54]。研究表明,细磨固体颗粒(河流沉积物、腐殖酸和膨润土)对铜和一些不同表面活性剂的急性毒性有影响 [55]。但是关于 LAS 这方面的研究大多都对于某一特定物种和特定的水环境因素,且国内外有关这方面的研究还较少,还没有公认明确的影响因素,在本次推导过程中受限于实验数据量,无法满足推导水质参数与 LAS 毒性的关系。因此在本研究中未考虑水质参数的影响,对于水质因素对 LAS 毒性的影响还需开展更深入的研究。

由表6可知,LAS 在水体中浓度受地域影响较大,且目前我国主要水体及世界其他地区的 LAS 浓度超过本次推导出的 CCC,甚至部分超过 CMC,这对水生生物可能造成慢性及急性风险。我国 LAS 污染严重地区一般在城市地域,推测这与城市污水排放密不可分。生活污水中所使用的洗涤剂也对水体 LAS 浓度有较大影响,如对甘肃省盐池湾国家级自然保护区高寒湿地进行调查,26 个监测点的 LAS 浓度,15 个超过 V 类水标准限值,湿地具有自净能力强的特征,但是即使是牧民生活污水中的 LAS 对湿地也产生了较为严重的污染,这个例子更加说明了污水排放对地表水 LAS 浓度的影响以及 LAS 的难降解性。而在一些较大的河流、水库和湖泊中,作为饮用水水源的水体,水体中 LAS 浓度均低于 I 类地表水标准限值,且大多数浓度低于本次推导的 CCC 值,水生生物可以得到保护。

综上所述,采用收集到的水生生物毒性数据,结合我国水质特征和代表水生生物,运用目前我国普遍使用的2种方法分别进行 LAS 水生生物水质基准推导,SSR 法得到的 CMC 为 $0.56\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,CCC 为 $0.11\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。SSD 法得到的 CMC 为 $0.58\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,CCC 为 $0.12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以上2种方法所得的水质基准值相近,选择2组基准值中较小的,故选择 SSR 法所得的数据作为最终结果。

根据目前已报道的国内外 LAS 污染情况可知,LAS 广泛存在于水体中,对水生生物生存会产生一定的风险,且污染程度与地域有一定关系,城市内水体 LAS 污染情况更加严重。因此在 LAS 污染防治工作中要重点加强对城市水体的保护,严格控制工业及生活污水的排放。

表6 部分国内外水体中LAS浓度
Table 6 The reported concentration of LAS in surface water in the world

| | 区域 Area | LAS 水体浓度/(mg·L ⁻¹) Concentration of LAS/(mg·L ⁻¹) | 数据来源 Data source |
|--------------|--|--|---------------------|
| 中国 China | 锦州市大凌河 Daling River in Jinzhou City | 0.125 | [56] |
| | 南宁市心圩江 Xinwei River in Nanning City | 0.81 | [8] |
| | 重庆市涪陵区乌江断面 Wujiang River in Chongqing City, Fuling District | 0.61 | [9] |
| | 西安市汉城湖景观水 Hancheng Lake in Xi'an City | 1.2 | [10] |
| | 海南省南渡江 Nandu River in Hainan Province | 0.017 | [12] |
| | 河北省某水库 Areservoir in Hebei Province | 0.03 | [57] |
| | 长沙市圭塘河 Guitang River in Changsha City | 0.26 | [58] |
| | 黄河兰州段 Yellow River in Lanzhou City | 0.2 | [59] |
| | 江西省会昌县石壁坑水库 Shibikeng Reservoir in Huichang County, Jiangxi Province | 0.035 | [60] |
| | 阜新市地表水 Surface water of Fuxin City | 0.1 | [61] |
| | 昆明市滇池 The Dian Lake in Kunming City | 0.053 | [11] |
| | 中国台湾 Taiwan, China | 0.135 | [62] |
| | 珠江三角洲 Pearl River Delta | 0.003 | [63] |
| 国外 Abroad | 菲律宾的拉古纳德湾 Laguna de Bay in the Philippines | 0.088 | [64] |
| | 密西西比河 Mississippi River | 0.003 | [65] |
| | 巴西里约热内卢里约马卡河 River Rio Macacu, Rio de Janeiro, Brazil | 0.0084 | [66] |
| | 英国伦敦泰晤士河 River Thames, London, UK | 0.0001 | [67] |
| | 马来西亚兰加特河及雪兰州河 Langat and Selangor River, Malaysia | 1.21 | [13] |
| | 南非巴尔福河 River Balfour, South Africa | 0.1765 | [68] |
| | 土耳其埃尔金盆地 Ergene Basin, Turkey | 0.9137 | [14] |
| | 日本河流 Rivers in Japan | 0.0385 | [52] |

注:黄河兰州段多年检测均达地表水 I 类标准,故取地表水 I 类标准值,其水中 LAS 实际浓度<0.2 mg·L⁻¹。

Note: The water quality of Lanzhou Section of the Yellow River has reached the standard of surface water category I in tests for many years; the value was taken as the standard value of surface water category I, and the actual concentration of LAS in the water was lower than 0.2 mg·L⁻¹.

参考文献 (References):

- [1] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for protection of aquatic organisms and their uses [R]. Washington DC: Office of Research and Development, 1985: 1-57
- [2] 吴丰昌, 孟伟, 曹宇静, 等. 镉的淡水水生生物水质基准研究[J]. 环境科学研究, 2011, 24(2): 172-184
Wu F C, Meng W, Cao Y J, et al. Derivation of aquatic life water quality criteria for cadmium in freshwater in China [J]. Research of Environmental Sciences, 2011, 24 (2): 172-184 (in Chinese)
- [3] 牛志广, 张玉彬, 吕志伟, 等. 三氯生的水质基准推导及其对渤海湾近岸海域的生态风险[J]. 天津大学学报: 自然科学与工程技术版, 2019, 52(7): 754-762
Niu Z G, Zhang Y B, Lv Z W, et al. Derivation of water quality criteria for triclosan concentration and its ecological risk to the coastal waters of Bohai Bay [J]. Journal of Tianjin University: Science and Technology, 2019, 52(7): 754-762 (in Chinese)
- [4] 中华人民共和国环境保护部. 淡水水生生物水质基准制定技术指南: HJ 831—2017[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2017
- [5] 中华人民共和国环境保护部. 水质阴离子表面活性剂的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法: HJ 826—2017 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2017
- [6] 中华人民共和国国家环境保护总局. 城镇污水处理厂污染物排放标准: GB 18918—2002[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2002
- [7] 李庆芝, 徐婷婷, 李莉莎. 表面活性剂的危害性分析[J]. 养殖技术顾问, 2015(7): 181-182
- [8] 黄琳, 张心. 南宁市心圩江水环境治理技术与对策[J]. 区域治理, 2019(20): 71-73
- [9] 况亚勇, 隆冬, 万邦江. 乌江流域污水处理调查及治理策略探索[J]. 产业与科技论坛, 2018, 17(4): 63-64
- [10] 邵慧芳, 杨晓慧, 屈颖娟, 等. 西安市汉城湖景观水水

- 质检测与评价[J]. 化学工程师, 2017, 31(3): 32-35
- Shao H F, Yang X H, Qu Y J, et al. Detection and evaluation of landscape water quality of Hancheng Lake in Xi'an [J]. Chemical Engineer, 2017, 31(3): 32-35 (in Chinese)
- [11] Wang Z, Xiao B D, Wu X Q, et al. Linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in water of Lake Dianchi—Spatial and seasonal variation, and kinetics of biodegradation [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 171(1-4): 501-512
- [12] 张大帅, 颜杨婕, 林强, 等. 南渡江水质物理指标调查[J]. 广州化工, 2017, 45(7): 103-106, 110
- Zhang D S, Yan Y J, Lin Q, et al. Survey of Nandu River water physical indexes [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(7): 103-106, 110 (in Chinese)
- [13] Sakai N, Shirasaka J, Matsui Y, et al. Occurrence, fate and environmental risk of linear alkylbenzene sulfonate in the Langat and Selangor River basins, Malaysia [J]. Chemosphere, 2017, 172: 234-241
- [14] Ekmekyapar F, Barut Z. Linear alkylbenzene sulfonates in the groundwater and surface waters: Ergene basin case study [J]. Journal of Agricultural Science and Technology A, 2017(6): 369-376
- [15] 苏海磊, 吴丰昌, 李会仙, 等. 我国水生生物水质基准推导的物种选择[J]. 环境科学研究, 2012, 25(5): 506-511
- Su H L, Wu F C, Li H X, et al. Species selection for deriving water quality criteria for protection of aquatic organisms in China [J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(5): 506-511 (in Chinese)
- [16] 吴丰昌, 李会仙编译. 美国水质基准制定的方法学指南[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 11-13
- [17] 孟伟, 吴丰昌, 等. 水质基准的理论与方法学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 29-36
- [18] Warne M S J, Schifko A D. Toxicity of laundry detergent components to a freshwater cladoceran and their contribution to detergent toxicity [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1999, 44(2): 196-206
- [19] 郑琰晶, 魏社林, 吴进孝, 等. Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、SDS、DBS 对脊尾白虾的毒性试验[J]. 热带海洋学报, 2006, 25(5): 87-90
- Zheng Y J, Wei S L, Wu J X, et al. Toxicity effect of Cu^{2+} , Zn^{2+} , SDS and DBS on *Palaemon carinicauda* [J]. Journal of Tropical Oceanography, 2006, 25(5): 87-90 (in Chinese)
- [20] Radix P, Léonard M, Papantoniou C, et al. Comparison of *Brachionus calyciflorus* 2-d and microtox[®] chronic 22-h tests with *Daphnia magna* 21-d test for the chronic toxicity assessment of chemicals [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, 18(10): 2178-2185
- [21] 金叶飞, 施维林, 张信娣, 等. LAS、 Cd^{2+} 污染对鲫鱼鳃、肝脏 SOD、 Na^+ - K^+ -ATPase 活性的影响[J]. 甘肃农业大学学报, 2009, 44(3): 16-21, 30
- Jin Y F, Shi W L, Zhang X D, et al. Effects of combined LAS, Cd^{2+} pollution on the activities of SOD and Na^+ - K^+ -ATPase in the gill and liver of *Carassius auratus* [J]. Journal of Gansu Agricultural University, 2009, 44(3): 16-21, 30 (in Chinese)
- [22] 金叶飞. LAS、 $\text{Cd}(\text{II})$ 及其复合污染对鲫鱼的毒性效应研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009: 18-38
- Jin Y F. Toxic effects of LAS, $\text{Cd}(\text{II})$ single and combined pollution on *Carassius auratus* [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2009: 18-38 (in Chinese)
- [23] 张云飞, 王茗, 刘华倩, 等. LAS 对草金鱼毒性效应研究[J]. 科技创新与应用, 2017(15): 64-65
- [24] 雷鸣, 廖柏寒, 娄敏, 等. LAS 对澎泽鲫鳃及肝脏 ATPase 和 SOD 活性的影响[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2004, 30(3): 272-274
- Lei M, Liao B H, Lou M, et al. Effects of LAS on the activities of ATPase and SOD in the gill and liver of *Carassius auratus* [J]. Journal of Hunan Agricultural University, 2004, 30(3): 272-274 (in Chinese)
- [25] 王宝辉, 张学佳, 纪巍, 等. 表面活性剂环境危害性分析[J]. 化工进展, 2007, 26(9): 1263-1268
- Wang B H, Zhang X J, Ji W, et al. Hazard analysis of surfactants in ecosystem [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(9): 1263-1268 (in Chinese)
- [26] 袁倩, 张悦. 烷基苯磺酸钠对水生动物的生物效应研究[J]. 城市环境与城市生态, 1999(3): 3-5
- Yuan Q, Zhang Y. Study on biological effects of sodium alkyl-benzene-sulfonate on aquatic animals [J]. Urban Environment & Urban Ecology, 1999(3): 3-5 (in Chinese)
- [27] 余坦健, 简纪常, 黄郁葱, 等. 苯酚和十二烷基苯磺酸钠对奥尼罗非鱼的急性毒性及安全评价[J]. 广东海洋大学学报, 2008, 28(3): 100-102
- Yu T J, Jian J C, Huang Y C, et al. Acute toxicity and safety evaluation of phenol and dodecyl benzene sulfonic to hybrid tilapia (*T. nilotica* × *T. aurea*) [J]. Journal of Guangdong Ocean University, 2008, 28(3): 100-102 (in Chinese)
- [28] 冀元棠, 陈钦耀, 廖洪梅, 等. LAS 和 5 种洗衣粉对多刺裸腹蚤的毒性研究[J]. 生物学杂志, 1998(1): 21-23
- Ji Y T, Chen Q Y, Liao H M, et al. Studies on the toxicity of LAS and five kinds of washing powder to *Moina mac-*

- rocopa* [J]. Journal of Biology, 1998(1): 21-23 (in Chinese)
- [29] 周惜时, 廖柏寒, 秦普丰, 等. 表面活性剂与重金属对泥鳅的联合毒性研究[J]. 水利渔业, 2006, 27(2): 86-87, 98
- [30] 于淑池, 夏秋. LAS 与百螺敌对泥鳅的联合毒性研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(24): 10498-10500
Yu S C, Xia Q. Study on joint toxicity of LAS and fentin acetate on *Misgurnus anguillicaudatus* [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2008, 36(24): 10498-10500 (in Chinese)
- [31] 于淑池. 孔雀石绿和 LAS 对泥鳅的联合毒性研究[J]. 水生态学杂志, 2010, 31(2): 89-94
Yu S C. Study on joint toxicity of malachite green and LAS on *Misgurnus anguillicaudatus* [J]. Journal of Hydroecology, 2010, 31(2): 89-94 (in Chinese)
- [32] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Pesticide Ecotoxicity Database (Formerly: Environmental Effects Database (EEDB)) [R]. Washington DC: US EPA, 1992
- [33] Tsuji S, Tonogai Y, Ito Y, et al. The influence of rearing temperatures on the toxicity of various environmental pollutants for killifish (*Oryzias latipes*) [J]. Japanese Journal of Toxicology & Environmental Health, 1986, 32(1): 46-53
- [34] Yoshioka Y, Ose Y, Sato T. Correlation of the five test methods to assess chemical toxicity and relation to physical properties [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1986, 12(1): 15-21
- [35] Li M H. Effects of nonionic and ionic surfactants on survival, oxidative stress, and cholinesterase activity of planarian [J]. Chemosphere, 2008, 70(10): 1796-1803
- [36] 范凤申, 张忠祥, 孙孝然. 直链烷基苯磺酸钠(LAS)的可生物处理性及其对大型溞毒性的试验研究[J]. 环境科学, 1988, 9(6): 2-8, 96
Fan F S, Zhang Z X, Sun X R. Studies on the bio-treatment possibility of LAS and the toxicity of LAS toward *Daphnia magna* [J]. Environmental Science, 1988, 9(6): 2-8, 96 (in Chinese)
- [37] Oda S, Tatarazako N, Watanabe H, et al. Genetic differences in the production of male neonates in *Daphnia magna* exposed to juvenile hormone analogs [J]. Chemosphere, 2006, 63(9): 1477-1484
- [38] Guilhermino L, Diamantino T, Silva M C, et al. Acute toxicity test with *Daphnia magna*: An alternative to mammals in the prescreening of chemical toxicity? [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2000, 46(3): 357-362
- [39] Moore S B, Diehl R A, Barnhardt J M, et al. Aquatic toxicities of textile surfactants [J]. Textile Chemist & Colorist, 1987, 19(5): 29-32
- [40] 尹大强, 周凤帆, 徐大中. 合成洗涤剂对水生生物的毒性效应[J]. 水产养殖, 1992, 13(6): 16-19
Yin D Q, Zhou F F, Xu D Z. The toxicity of LAS to aquatic organisms [J]. Journal of Aquaculture, 1992, 13(6): 16-19 (in Chinese)
- [41] Lubinski K S, Sparks R E, Jahn L A. The development of toxicity indices for assessing the quality of the Illinois river [R]. Urbana-Champaign: United States Department of the Interior, United States Geological Survey, 1974
- [42] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Report on algal toxicity tests on selected office of toxic substances (OTS) chemicals [R]. Washington DC: US EPA, 2004
- [43] 汤琳, 袁峻峰, 陈德辉. 十二烷基苯磺酸钠对于几种藻类的毒性试验[J]. 上海师范大学学报: 自然科学版, 2000, 29(2): 70-74
Tang L, Yuan J F, Chen D H. Toxicity test of linear alkyl benzene sulfonate (LAS) on several algal species[J]. Journal of Shanghai Normal University: Natural Sciences, 2000, 29(2): 70-74 (in Chinese)
- [44] 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
- [45] Smith E P, Cairns J. Extrapolation methods for setting ecological standards for water quality: Statistical and ecological concerns [J]. Ecotoxicology, 1993, 2(3): 203-219
- [46] Shao Q X. Estimation for hazardous concentrations based on NOEC toxicity data: An alternative approach [J]. Environmetrics, 2000, 11(5): 583-595
- [47] Warne M. Derivation of the Australian and New Zealand water quality guidelines for toxicants [J]. Australasian Journal of Ecotoxicology, 2001, 7(2): 123-136
- [48] 孙耀, 陈超, 刘忠强. 盐度对真鲷胚胎发育阶段十二烷基苯磺酸钠致毒效应的影响[J]. 海洋环境科学, 1993, 12(2): 18-21
- [49] 赵强, 成水平, 贺锋, 等. 十二烷基苯磺酸钠对黑藻生长的影响[J]. 华中农业大学学报, 2006, 25(6): 664-667
Zhao Q, Cheng S P, He F, et al. Effect of SDBS on growth of an aquatic macrophyte, *Hydrilla verticillata* (L. f.) Royle [J]. Journal of Huazhong Agricultural University: Natural Science Edition, 2006, 25(6): 664-667 (in Chinese)
- [50] 杨帆, 孙翰昌. 直链十二烷基苯磺酸钠对中华倒刺鲃 SOD 和 GSH-Px 的活性影响[J]. 淡水渔业, 2009, 39(5):

- 71-75
Yang F, Sun H C. Effects of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on the activities of superoxide dismutase and glutathione peroxidase in *Spinibarbus sinensis* [J]. *Freshwater Fisheries*, 2009, 39(5): 71-75 (in Chinese)
- [51] 中华人民共和国国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [52] Yamamoto A, Nishiyama N, Yoshida K, et al. Aquatic environmental risk assessment of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) [J]. *Journal of Japan Society on Water Environment*, 2010, 33(1): 1-10
- [53] 郝明辉. 清溪河流域氨氮水生生物基准研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018: 58-75
Hao M H. Preliminary aquatic life criteria development of ammonia in Qingxi River Basin [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018:58-75 (in Chinese)
- [54] Verge C, Moreno A, Bravo J, et al. Influence of water hardness on the bioavailability and toxicity of linear alkylbenzene sulphonate (LAS) [J]. *Chemosphere*, 2001, 44(8): 1749-1757
- [55] Pantani C, Spreti N, Novelli A A, et al. Effect of particulate matter on copper and surfactants acute toxicity to *Echinogammarus tibaldii* (Crustacea, Amphipoda) [J]. *Environmental Technology*, 1995, 16(3): 263-270
- [56] 黄海英. 大凌河水质现状与评价[J]. *绿色科技*, 2015(4): 231-232
Huang H Y. Current situation and evaluation of Daling River's water quality [J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2015(4): 231-232 (in Chinese)
- [57] 赵悦华. 河北某水库饮用水水源水质调查与分析[J]. *中国水运(下半月)*, 2016, 16(3): 140-141
- [58] 汤文艳, 姚贤宇, 潘婷, 等. 城市内河水质监测与治理——以长沙市圭塘河为例[J]. *绿色科技*, 2016(16): 116-118, 121
Tang W Y, Yao X Y, Pan T, et al. Water quality monitoring and management of urban inland river—Taking Guitang River in Changsha City as an example [J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2016(16): 116-118, 121 (in Chinese)
- [59] 张锐坚, 张国珍, 武福平. 黄河兰州段水质污染分析评价及防治对策[J]. *环境科学与管理*, 2007, 32(12): 27-30
Zhang R J, Zhang G Z, Wu F P. Assessment and countermeasure on the water pollution of Lanzhou reach of Yellow River [J]. *Environmental Science and Management*, 2007, 32(12): 27-30 (in Chinese)
- [60] 邱熠晨, 栗圆圆. 石壁坑水库水源水质调查分析与综合整治[J]. *河南水利与南水北调*, 2015(9): 27-28
- [61] 李莉. 阜新市地表水水质指数现状分析[J]. *辽宁化工*, 2019, 48(11): 1157-1159
Li L. Analysis on surface water quality index in Fuxin City [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2019, 48(11): 1157-1159 (in Chinese)
- [62] Ding W H, Tzing S H, Lo J H. Occurrence and concentrations of aromatic surfactants and their degradation products in river waters of Taiwan [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(11): 2597-2606
- [63] Ni H G, Lu F H, Wang J Z, et al. Linear alkylbenzenes in riverine runoff of the Pearl River Delta (China) and their application as anthropogenic molecular markers in coastal environments [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 154(2): 348-355
- [64] Eichhorn P, Flavier M E, Paje M L, et al. Occurrence and fate of linear and branched alkylbenzenesulfonates and their metabolites in surface waters in the Philippines [J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 269(1-3): 75-85
- [65] Tabor C F, Barber L B. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in the Mississippi River [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(1): 161-171
- [66] Eichhorn P, Rodrigues S V, Baumann W, et al. Incomplete degradation of linear alkylbenzene sulfonate surfactants in Brazilian surface waters and pursuit of their polar metabolites in drinking waters [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 284(1-3): 123-134
- [67] Raymundo C C, Preston M R. The distribution of linear alkylbenzenes in coastal and estuarine sediments of the western North Sea [J]. *Pergamon*, 1992, 24(3): 138-146
- [68] Gordon A K, Muller W J, Gysman N, et al. Effect of laundry activities on in-stream concentrations of linear alkylbenzene sulfonate in a small rural South African river [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(15): 4465-4471 ◆