

《测量土壤和沉积物中有机化学物质吸收常数 (K_{oc})
的标准试验方法》(征求意见稿)

编 制 说 明

《测量土壤和沉积物中有机化学物质吸收常数 (K_{oc})
的标准试验方法》编制组

二〇一一年五月

项目名称：测量土壤和沉积物中有机化学物质吸收常数（K_{oc}）
的标准试验方法

项目统一编号：1207.17

承担单位：广东出入境检验检疫局、环境保护部化学品登记中心

编制组主要成员：谢建军、焦红、潘丙珍、温巧玲、卢丽

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	制定标准的必要性分析.....	2
2.1	化学物质 K_{oc} 值的重要作用	2
2.2	统一规范测定化学物质 K_{oc} 值的意义.....	2
3	国内外相关分析方法研究.....	3
4	标准制定的基本原则和技术路线.....	4
4.1	标准制定的基本原则.....	4
4.2	标准制定的技术路线.....	4
5	方法研究报告.....	4
5.1	方法研究的目的.....	4
5.2	方法原理.....	4
5.3	试剂和材料.....	4
5.4	仪器和设备.....	5
5.5	样品.....	5
5.6	试验步骤.....	5
5.7	结果计算.....	5
5.8	精密度.....	5
5.9	附录.....	5
5.10	注意事项.....	5
6	相关分析方法比较.....	6
7	参考文献.....	6

《测量土壤和沉积物中有机化学物质吸收常数 (K_{oc}) 的 标准试验方法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2007 年,原国家环境保护总局公布了《关于开展 2007 年第一批国家标准制修订项目工作的通知》(环科函[2008]7 号),下达《测量土壤和沉积物中有机化学物质吸收常数 (K_{oc}) 的标准试验方法》的编制任务(项目编号为:1207.17)。该标准要求等同采用美国材料与试验协会标准:Standard test method for determining a sorption constant (K_{oc}) for an organic chemical in soil and sediments (ASTME 1195-01),中文译名为:测量土壤和沉积物中有机化学物质吸收常数 (K_{oc}) 的标准试验方法)。由广东出入境检验检疫局和环境保护部化学品登记中心负责标准的编制工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2008 年 2 月,接到标准制定任务后,由广东出入境检验检疫局组织相关专业人员成立了标准编制组,并进行了具体工作分工。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2008 年 3 月至 2009 年 12 月,查找相关国家的标准方法,查阅了美国材料与试验协会标准:Standard test method for determining a sorption constant (K_{oc}) for an organic chemical in soil and sediments (ASTME 1195-01),中文译名为:测量土壤和沉积物中有机化学物质吸收常数 (K_{oc}) 的标准试验方法),及其他制定标准涉及的国际标准 ASTM D 4129 水中总碳和有机碳含量的化学需氧量分析测试法、ASTM D 421 用于土壤粒径分析和土壤常数测定的土壤干法制样方法、ASTM D 422 土壤粒径分析试验方法、OECD 121 Estimation of the adsorption coefficient (K_{oc}) on soil and on sewage sludge using High Performance Liquid Chromatography (HPLC) (OECD 121 化学物质实验指南:高效液相色谱法测量土壤和沉积物中有机化学物质吸收常数 (K_{oc}))、OECD 106 Guideline for the testing of chemicals:Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method (OECD 106 化学物质实验指南:间歇平衡方法测定化学物质的吸附和解析行为),我国的地质标准 F-HZ-DZ-TR 0029 土壤—阳离子交换量的测定—乙酸铵交换法、LY/T 1243 森林土壤阳离子交换量的测定、NY/T 1121.5 土壤检测 第 5 部分:石灰性土壤阳离子交换量的测定、F-HZ-DZ-TR 0046 土

壤 有机质的测定 重铬酸钾氧化外加热法。同时将 ASTM E 1195-01 标准翻译为中文。

1.2.3 编写完成标准征求意见稿和编制说明

2010 年 1~9 月, 按照国外标准和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168) 的要求编写起草《测量土壤和沉积物中有机化学物质吸收常数 (K_{oc}) 的标准试验方法》, 并根据试验要求对试验设备、试验步骤及判定原则进行了研究, 结合已往实践经验, 起草了符合我国国情并与国际方法相符的本标准草案, 完成标准征求意见稿和编制说明。

2 制定标准的必要性分析

2.1 化学物质 K_{oc} 值的重要作用

K_{oc} 是表示某化合物在固液两相中浓度分配的一个定量参数, 通过这一参数可以根据其在水中的浓度, 来预测化合物在沉积物或土壤中的浓度分布, 因此这一参数在环境科学的研究中占有非常重要的地位。自然环境中蕴藏着丰富的水资源和良好的水循环, 水具有良好的溶解性能, 它几乎能溶解所有的固态、液态和气态的物质。自然界里完全不溶于水的物质几乎没有, 只不过其溶解的数量有差别。所以在对化学物质, 特别是有毒化学物的环境监测和环境效应研究过程中, 它们在水中的溶解度可能是影响化学物在各种环境要素, 如大气、水体、水生生物和沉积物 (底质) 中迁移、转化的最重要性质之一。

测定土壤和沉积物中有机化学物质的吸收常数 (K_{oc}) 是化学品生态危害的重要指标, 是化学品危害评估、环境风险评价和危险化学品分类标签的重要参数。 K_{oc} 值能很容易的应用于环境模型系统, 该系统整合了所有的影响化学物质结局的环境参数。土壤和沉积物中有机化学物的吸收数据对评价化学制品向空气、水和土壤的迁移趋势有重要意义, 可用于评价或预测化学制品在水或土壤中的挥发性、水中浓度及从土壤剖面沥取、从土壤表面流到自然水中及生物利用度。因此, 这种测定方法用于评估环境中化学物质的预期分布模式是非常有用的。

2.2 统一规范测定化学物质 K_{oc} 值的意义

土壤和沉积物中有机化学物质的吸收常数 (K_{oc}) 测试方法的标准化是非常重要的, 在环境保护工作中具有非常重要的现实意义。只有统一的规范的测试方法制定出来的土壤和沉积物中有机化学物质的 K_{oc} 值才能在化学品危害评估、环境风险评价和危险化学品分类标签上具有权威性、科学性和可操作性, 才具有与国际标准和执法的可比性, 不至于造成混乱的局面。

统一规范有机化学物质 K_{oc} 值也是当前环境保护研究工作的迫切需要。我国教学、科

研机构已经摸索建立了相关测试方法，但与国际通行方法有差别，也未形成与 REACH 方法相符的国家标准。

因此，借鉴美国材料与试验协会（ASTM）标准（2001 年英文版）测试方法，规范统一我国土壤和沉积物中有机化学物检测方法，确保化学品毒性测试结果的相对可比性，可以为化学品危害评估、风险评价和危险化学品分类标签提供高质量的试验数据，也为我国应对 REACH 指令和测试数据的国际互认提供有利条件；也填补了我国在该项目上的标准空白。

3 国内外相关分析方法研究

K_{OC} 值的获取方式通常有三种：（1）实测；（2）根据有机化合物相关物理化学参数如水溶解度 S 、辛醇—水相分配系数 K_{OW} 值等进行推算；（3）根据有机化合物的化学结构进行估算，如分子连接性指数法，片段常数法等。美国材料与试验协会 ASTM E 1195-01 年 Standard test method for determining a sorption constant (K_{oc}) for an organic chemical in soil and sediments（中文译名：测量土壤和沉积物中有机化学物质吸收常数（ K_{oc} ）的标准试验方法）和 OECD 测试方法（OECD 121, Estimation of the adsorption coefficient (K_{oc}) on soil and on sewage sludge using High Performance Liquid Chromatography (HPLC)（OECD 121 化学物质实验指南：高效液相色谱法测量土壤和沉积物中有机化学物质吸收常数（ K_{oc} ））。这两个标准的方法都属于实测方法，最直接、可靠。这两个标准主要是通过测定有机化学物质在水溶液与已知一定数量的土壤或沉积物之间的吸收平衡，分别分析测定该化学物质在水相和土壤或沉积物的浓度，计算该化学物质的吸收平衡常数。OECD 121 方法直接用 HPLC 法，对待分析化学物质的有更多的要求，首先是要能用 HPLC 方法检测，故使用范围相对较窄，如不能用于测定表面活性物质、强酸、强碱等。ASTME 1195-2001 方法没有限制化学物质的分析方法；因而，可测定的化学物质范围更广。此外，选择合适的实验材料，也可以通过计算土壤或沉积物中有机碳含量来计算吸收常数。因此，该标准测定方法设计更合理，实用性强，得到广泛应用和许多其他国家的借鉴和引用；但，缺点是工作量大。

我国教学、科研机构已经摸索建立了相关测试方法。北京大学的朴海善等根据 554 种有机化合物的实测资料，研究了这些化合物水/辛醇分配系数（ K_{OW} ）值与土壤/沉积物吸着系数（ K_{OC} ）值之间的定量关系，建立了根据 K_{OW} 值估算有机化合物 K_{OC} 的定量模型。研究证实，有机化合物的 $\log K_{OW}$ 与 $\log K_{OC}$ 之间存在很好的线性关系，根据已知 K_{OW} 值可以较准确估算 K_{OC} 值。考虑到 K_{OW} 和 K_{OC} 实测资料本身的误差，该模型可用来较准确估算有机化合物特别是憎水化合物的 K_{OC} 值。但是这些估算方法只是收集大量数据的基础上进行推

算，不是实际测试得到；因此，只能是估算值。真正可靠的 K_{oc} 还是要通过实际测定得到。而且，国内的方法也没有形成通行的国家或行业标准，与国际通行方法差别较大。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

本标准等同采用美国标准 ASTM E 1195-01 (Standard test method for determining a sorption constant (K_{oc}) for an organic chemical in soil and sediments (中文译名：测量土壤和沉积物中有机化学物质吸收常数 (K_{oc}) 的标准试验方法))，有关技术内容与上述标准完全一致，仅个别技术指标的测定方法和格式上有所调整。符合《标准化工作指南 第2部分 采用国际标准的规则》(GB/T 20000.2-2001)、《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ565-2010) 和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010) 的要求。

4.2 标准制定的技术路线

4.2.1 文献调研：对国内外相关标准和文献资料进行调研，翻译和整理美国标准 ASTM E 1195-01，确定转化 ASTM E 1195-01 方法，研究技术路线，并提出初步实验方案；

4.2.2 通过预实验初步建立转化 ASTM E 1195-01 的实验方法；

4.2.3 编制标准的征求意见稿和编制说明；

4.2.4 对征求的意见进行汇总，编制标准的送审稿和编制说明；

4.2.5 送审稿经审查合格后，提交标准报批稿及编制说明；

4.2.6 报批稿经审查合格后发布。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

制定本标准的目的就是规范国内土壤和沉积物中有机化学物质 K_{oc} 值的统一测定方法，做到与国际标准测定方法的接轨；对于环境保护部门科学评估化学物质在环境中的行为、对环境中危险化学物质的风险评估以及环境监测，做到有规范的标准产生的科学数据支撑；同时，规范的标准有利于做到执法的科学性和公平性。利于解决国际间的环境问题争端，同时可以共享数据，共同应对国际环境保护问题。因此，该项标准的制定对于国内环境保护工作意义重大。

5.2 方法原理

完全等同采用 ASTM E 1195-01 标准，简略描述了测量土壤和沉积物中有机化学物质吸收常数 (K_{oc}) 的方法原理。

5.3 试剂和材料

参照 ASTM E 1195-01 和 GB/T 6682 规定试验试剂和水的要求。

5.4 仪器和设备

完全等同采用 ASTM E 1195-01，规定了该检测方法对仪器设备的要求，特别是对大型测试仪器的要求。

5.5 样品

完全等同采用 ASTM E 1195-01，详细规定了该检测方法对样品采集、储存和样品制备等方面的要求。

5.6 试验步骤

参照 ASTM E 1195: 2001 标准详细规定和解释了该试验方法的预试验要求、估算 K_{oc} 值及测试要求；规定了该试验方法对液固比的选择要求；以及正式试验中的详细测定步骤。

本标准在参照 ASTM E 1195: 2001 标准的同时，在原标准的基础上更加条理化了试验过程，通过准备试验、预试验和正式试验三步规定了试验步骤，精简了选择液固比的公式推导理论过程。相关技术指标保留 ASTM E 1195: 2001 中操作简单易行的方法，剔除操作存在安全隐患、过程复杂的方法，并参照国内环境标准执行：HJ 613《土壤 干物质和水分的测定 重量法》、HJ ×××《土壤 有机碳的测定 重铬酸钾氧化分光光度法》、HJ ×××《土壤 有机碳的测定 燃烧法》、HJ ×××《土壤 阳离子交换容量的测定 乙酸铵法和氯化钡法》、HJ ×××《土壤 粒度的测定》。液固比的公式推导理论过程可参考 ASTM E 1195: 2001 中文翻译稿。

5.7 结果计算

参照 ASTM E 1195: 2001，只保留吸收系数 K_d 和有机化学物质吸收常数 K_{oc} 值的计算公式，略去试验过程中涉及的其他技术参数的计算公式。

5.8 精密度

完全等同采用 ASTM E 1195: 2001，将其验证试验列为本标准的精密度内容。

5.9 附录

附录 A 为资料性附录，本标准章条编号与 ASTM E 1195: 2001 章条编号对照。

附录 B 为资料性附录，本标准与 ASTM E 1195: 2001 的技术性差异及其原因。

附录 C 为资料性附录，参照 ASTM E 1195-2001，将其标准直接转化为本标准的资料性附录 C，用于对有机化学物质吸收常数 K_{oc} 的意义和作用等做进一步解释和说明。

5.10 注意事项

参照 ASTM E 1195: 2001 标准，将该标准中节 8 和节 9 试验步骤中涉及的要特别注意

的细节归纳整理。

6 相关分析方法比较

本标准采用的一些指标测定方法与原标准中方法有 4 点不同之处，相关方法的比较见表 1。

表 1 测定方法比较

测定指标	原标准方法	现标准采用方法	比较异同
有机碳含量	美国材料与试验协会标准 D 4129 方法是用高温氧化法及库仑检测法	我国环境标准 HJ ××《土壤 有机碳的测定 重铬酸钾氧化分光光度法》和 HJ ××《土壤 有机碳的测定 燃烧法》可以测定土壤或沉积物有机碳含量	D 4129 方法操作繁琐且存在危险性，操作不当易发生爆炸，有些仪器在中国很难找到。我国环境标准 HJ ×××和 HJ ×××操作简单，安全性高，容易操作。
土壤或沉积物样品的离子交换能力	参考文献 Black, C.A.等方法	我国环境标准 HJ ××《土壤 阳离子交换容量的测定 乙酸铵法和氯化钡法》测定土壤或沉积物的离子交换能力的测定。	原标准中提到的参考文献 Black, C.A.等方法建立于 1965 年，而且是发表的文章没有形成标准。我国环境标准 HJ ×××完全可以满足该指标的测定要求。
土壤或沉积物样品固体含量（或水分含量）	ASTM E 1195-01 原标准中规定的方法。	增加了环境标准 HJ 613《土壤 干物质和水分的测定 重量法》测定土壤或沉积物样品固体含量（或水分含量）。	原标准中只规定了一种方法，即 ASTM E 1195-01 标准中规定的方法。本标准规定两种方法都可使用，且 HJ 613 规定的方法操作步骤详细规范，易于施行。
粒度测定	ASTM E 1195-01 标准参照美国材料与试验协会标准 ASTM D 421 和 ASTM D 422 中具体方法。	本标准参照 HJ ×××《土壤 粒度的测定》方法。	原标准规定的测定方法是两个国外标准，在试验具体开展的过程中不方便操作的进行；国内有相关标准可以直接使用，且方法简便易行。

7 参考文献

- (1) Pionke,H.B.,and Deangelis,R.J.,“Method for Distributing Pesticide Loss in Field Run-off Between the Solution and Absorbed Phase,”CREAMS, A Field Scale Model for Chemicals, Run-off and Erosion from Agricultural Management Systems, Chapter 19, Vol III:Supporting Documentation, USDA Conservation Research Report, 1980.

- (2) Goring, C.A.I., and Ilamaker, J.W., eds, *Organic Chemicals in the Soil Enviromnment*, Vol 1, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, 1972, pp.49-143.
- (3) Black, C.A., Evans, D.D., White, J.L., Ensminger, L.E., and Clark, E.E., eds, *Methods of Soil Analysis*, Vol 1 and 2, American Society of Agronomy, Madison, WI, 1965.
- (4) Jones, R.A., and Lee, G.F., "Evaluation of the Elutriate Test as a Method of Predictiong Contaminant Release During Open Water Disposal of Drcdged Scdincent and Environmental Impact of Open Water Dredged Material Disposal," Vol I : Discussion, *Technical Report C78-45*, U.S. Army Corps of Engineers Waterways Experioment Station, Vicksburg, MS, August 1978.
- (5) Hance, R.J., "The Speed of Attainment of Sorption Equilbria in Some System Involving Herbicides," *Weed Research* bol 7, 1967, pp.29-36.
- (6) Lasowski, D.A., Goring, C.A.I., McCall, P.J., and Swann, R.L., *Terrestrial Environment in Environmental Risk Analysis for Chemicals*, Van Nostrand Reinhokd Company, New York NY, 1980.
- (7) OECD 106 Guideline for the testing of chemicals: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method.
- (8) OECD 121 Estimation of the adsorption coefficient (K_{oc}) on soil and on sewage sludge using High Performance Liquid Chromatography (HPLC) .
- (9) Fu, G., A. Kan, and M. Tomson "Adsorption and Desorption Hysteresis for PAHs in Surface Sediment" *Environmrntal Toxicology and Chemistry*, 13 : 10, 1559-1567, 1994.
- (10) Kan, A.T., G. Fu, W. Chen, C.H. Ward, and M.B. Tomson. "Irreversible Adsorption of Neutral Organic Hydrocarbons : Experimental Observations and Model Predictions." *Environmental Science and Technology*, 32 : 3 892-902, 1998.
- (11) Kan, A., G. Fu. and M. Tomson. "Adsorption/Desortion Hysteresis in Organic Pollutant and Soil/Sediment Interaction", *Environmental Science and Technology*, 28, 859-867, 1994.
- (12) GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法 (ISO 3696:1987, MOD) .
- (13) HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法.
- (14) HJ ××× 土壤 有机碳的测定 重铬酸钾氧化分光光度法.
- (15) HJ ××× 土壤 有机碳的测定 燃烧法.
- (16) HJ ××× 土壤 阳离子交换容量的测定 乙酸铵法和氯化钡法.
- (17) HJ ××× 土壤 粒度的测定.