

镉的淡水水生生物水质基准研究

吴丰昌¹, 孟 伟^{1*}, 曹宇静^{1,3}, 李会仙¹, 张瑞卿^{1,2}, 冯承莲¹, 闫振广¹

1. 中国环境科学研究院, 国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012
2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640
3. 中国铁道科学研究院, 节能环保劳卫研究所, 北京 100081

摘要: 镉是一种有毒重金属, 具有高毒性、难降解和易残留等特点, 会对水生生物及水生生态系统产生有害影响. 为有效控制镉给水生生物带来的不利影响, 亟需开展镉的水生生物基准研究, 为水质标准的制订提供依据. 以我国淡水生态系统及其生物区系为保护对象, 结合大量国内外文献报道的镉对我国淡水生物区系中代表物种的毒理学数据, 运用评价因子法、毒性百分数排序法和物种敏感度分布法等当前国际上广泛使用的基准推导方法, 研究我国淡水中镉的基准值及其推导过程. 结果表明: 评价因子法得出的基准值为单值, 其值为 $0.15 \mu\text{g/L}$; 毒性百分数排序法得出的基准值包括基准最大浓度和基准连续浓度, 二者分别为 7.30 和 $0.12 \mu\text{g/L}$; 物种敏感度分布法得出的基准值分为短期危险浓度和长期危险浓度, 二者分别为 32.50 和 $0.46 \mu\text{g/L}$. 比较了 3 种方法的优缺点, 以及与国内外已有研究基准值之间的差异及形成原因, 分析了影响镉的水生生物基准的关键因素.

关键词: 镉; 水生生物基准; 评价因子法; 毒性百分数排序法; 物种敏感度分布法

中图分类号: X-651 文献标志码: A 文章编号: 1001-6929(2011)02-0172-13

Derivation of Aquatic Life Water Quality Criteria for Cadmium in Freshwater in China

WU Feng-chang¹, MENG Wei¹, CAO Yu-jing^{1,3}, LI Hui-xian¹, ZHANG Rui-qing^{1,2}, FENG Cheng-lian¹, YAN Zhen-guang¹

1. State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
3. China Academy of Railway Sciences, Energy Saving & Environmental Protection & Occupational Safety and Health Research Institute, Beijing 100081, China

Abstract: Cadmium is a poisonous heavy metal which is toxic, hard to degrade and easy to reside. It can cause adverse effects on aquatic organisms and ecosystems. In order to control effectively the adverse effects which Cd might bring to aquatic life in Chinese freshwaters, it is urgent for China to derive regional aquatic life criteria for Cd, which could provide a basis for the establishment and revision of water quality standards. In this study, all available toxicity data of Cd to Chinese representative species in freshwater were collected in order to protect the freshwater ecosystem and biota system. Three widely used criteria derivation methods concerning the assessment factor method, toxicity percentile rank method and species sensitivity distribution method were

used to derive aquatic life criteria for Cd. Meanwhile, the criteria values for freshwater in China and the derivation process were studied and compared among the three methods. The results showed that for the assessment factor method, the criteria of freshwater Cd was expressed by one value, which was $0.15 \mu\text{g/L}$; for toxicity percentile rank method, the criteria included criteria maximum concentration and criteria continuous concentration, which were $7.30 \mu\text{g/L}$ and $0.12 \mu\text{g/L}$, respectively; for species sensitivity distribution

收稿日期: 2010-09-30 修订日期: 2010-10-19

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目
(2008CB418200)

作者简介: 吴丰昌(1965-),男,浙江衢州人,研究员,博士,博
导,主要从事环境地球化学和水质基准研究,
wufengchang@vip.skleg.cn.

* 责任作者 孟伟(1956-),男,山东青岛人,中国工程院院士,博
士,博导,主要从事流域水环境管理研究, mengwei@craes.org.cn

method, the criteria of short term hazardous concentration and long term hazardous concentration were 32.50 $\mu\text{g/L}$ and 0.46 $\mu\text{g/L}$, respectively. Finally, this study analyzed the advantages and disadvantages of these three methods and compared the difference of the Cd criteria in this research and other existing reference values in China and abroad. In addition, the possible reasons which caused this difference and the key factors which influenced the aquatic life criteria were also discussed.

Key words: Cd; aquatic life criteria; assessment factor method; toxicity percentile rank method; species sensitivity distribution method

水生生物基准是保护水生生物水质基准的简称,是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良或有害效应的最大允许浓度,它是水质基准的核心组成部分之一^[1]。水生生物基准以栖息于水生态系统中的水生生物为保护目标,旨在维护水生态系统结构和功能的完整性,以及生物多样性,是国家制订水质标准、评价水质和进行水质管理的科学依据^[2-3]。水生态系统具有一定的区域性和层次性,区域性水环境特征如 pH,硬度,碱度,温度,溶解氧和有机质等多种因素都会影响污染物在水环境中的生物有效性、生物吸收和富集过程^[4-6],进而影响到该物质的水生生物基准。另外,不同国家/区域的水生生物区系存在一定的差异,由于物种敏感度差异性,同一污染物的基准值也可能存在差异^[7]。目前我国的水质标准主要是参考和借鉴国外基准和标准,但是国外的基准是基于国外的生态系统特征和国情推导出来的,有的适用我国,有的可能不适用。所以,有必要开展我国水质基准的研究工作,为水质标准的制订提供依据。

镉是一种有毒重金属元素,它具有高毒性、难降解、易残留等特点,会影响水生生物胚胎的发育、幼体的存活以及成体的繁殖^[8-9]。鉴于镉的毒性,世界卫生组织于 1972 年将镉列为第 3 位优先研究的食品污染物,联合国环境规划署于 1974 年将其定为重点污染物,美国国家环境保护局 (US EPA) 于 1986 年将镉列为制定水质基准时的优先控制污染物。目前,许多国家颁布了镉的淡水水生生物基准,如美国已颁布了 7 次镉的淡水水生生物基准,加拿大和澳大利亚也分别于 1996 年和 2000 年颁布了镉的淡水水生生物基准。而我国水质基准的研究相对滞后。闫振广等^[10]参照 US EPA 推荐的水生生物基准推导方法——毒性百分数排序法,利用国内外报道的我国一些水生生物

物种的毒理学数据,研究了我国镉的淡水水生生物基准体系;曹宇静等^[11]同样利用毒性百分数排序法,主要采用我国学者报道的以我国淡水水生生物作为受试物种的镉的毒理学数据,探讨了基于我国区域特点的镉淡水水生生物基准。为了更加全面、系统地研究镉的淡水水生生物基准的理论和方法,选取我国淡水生物区系中代表性水生生物,调研了国内外以这些物种作为受试物种的毒理学数据,然后用国际上常用的 3 种方法分别研究了我国淡水中镉的水生生物基准值和推导方法,并探讨这 3 种方法的优缺点及其与国外基准的差异性,以及影响水质基准值的关键因素。

1 生物区系中代表物种的选择

我国淡水环境特别是湖泊种类繁多、分布广泛。淡水中的水生生物所处的地理位置、气候条件、水文特点、理化性质和人类活动等多种因素综合影响,具有明显的时空差异性。据调查^[12],我国常见的水生浮游植物约有 200 个属,高等植物约有 84 种,浮游动物约有 1 000 种(其中原生动物 360 余种、轮虫类 250 余种、枝角类 130 余种、桡足类 200 余种),底栖动物主要有 3 个门(环节动物门、软体动物门和节肢动物门),鱼类约有 34 科(其中鲤科在绝大多数湖泊中占物种总数的 50% 以上)。由于水生生物种类繁多,在选择受试物种时不可能涵盖所有生物,因此按照以下原则选择受试物种:①要充分考虑物种的多样性,尤其是急性毒性试验,受试物种要尽可能涵盖鱼类、底栖类和浮游类等生物;②受试物种能反映我国的生物区系特征,以我国水生态系统中的代表性生物为优选对象;③应包含有重要经济价值或娱乐用途的物种。同时,由于不同的推导方法对物种的要求有所不同,如评价因子法选择受试物种时在遵循以上原则的基础上,仅要求筛选出对某种污染物最敏感的物种即可^[13];而毒性百分数排

序法在选择受试物种时除要满足上述原则外,必须至少涵盖3门8科的生物^[1]。该研究根据推导

方法对物种的数据要求,筛选出受试物种如表1所示。

表1 推导我国水生生物基准拟采用的受试物种

Table 1 The tested species of our country's biota system used in deriving aquatic life criteria

界	门	科	物种举例
动物	脊索动物门	硬骨鱼纲中的鲤科	鲤鱼、鲫鱼和草鱼等
		硬骨鱼纲中的非鲤科	银鱼和罗非鱼等
		其他科(可能在硬骨鱼纲或两栖动物纲)	林蛙和中华大蟾蜍等
	节肢动物门	浮游甲壳类中的水蚤科等	水蚤类和桡足类动物等
		底栖甲壳类中糠虾科等	端足类动物和小龙虾等
	昆虫中的蚊科、蜉蝣科等	蜉蝣类和蚊类等	
	其他(环节动物门、软体动物门和轮虫门等)	沙蚕科、田螺科和轮虫科等	沙蚕、圆田螺和轮虫等
植物	浮游植物(绿藻门、硅藻门和蓝藻门等)	栅藻科、舟形藻科和色球藻科等	栅列藻、舟形藻和铜绿微囊藻等
	水生维管束植物(蕨类和被子植物门等)	水韭科、眼子菜科和浮萍科等	中华水韭、眼子菜和浮萍等

2 试验理化参数的确定

为保证试验数据的可靠性和准确性,在试验过程中应严格控制以下理化参数^[14]:①试验温度.视受试物种而定,一般情况下应采用受试生物的最适生长温度.②溶解氧浓度.应维持在其饱和浓度的60%~105%之间.③光周期.一般情况下,光暗周期比为16 h:8 h.④pH以中性为宜,通常应在7~8之间.⑤水质参数.试验所用稀释水的各项参数须保持恒定, ρ (颗粒物) ≤ 20 mg/L, ρ (总有机碳) ≤ 2 mg/L, ρ (COD_{Cr}) ≤ 5 mg/L, ρ (非离子氨) ≤ 1 μ g/L, ρ (残留氯) < 3 μ g/L, ρ (总有机磷农药) ≤ 50 ng/L, ρ (多氯联苯) ≤ 50 ng/L, ρ (有机氯) ≤ 25 ng/L.试验理化参数应视具体的污染物和受试物种而定,且在试验过程中应测定试验用水的水质参数,如硬度、溶解氧、颗粒物浓度和总有机碳浓度等,以便在适当的时候对基准值进行校正。

3 毒理数据的筛选

3.1 选择依据

不同的试验类型对毒理数据的要求不同,应分别予以考虑.急性毒性试验数据应建立在能够反映待测物质对受试物种的急性严重不利影响的终点之上,其选择依据^[1]:①当受试物种为水蚤或其他水蚤类动物时,应使用龄期小于24 h的生物进行试验;当受试物种为蚊类时,应使用其第2代或第3代幼虫进行试验.试验结果应以48 h EC_{50} 或 LC_{50} 表示,如果受试生物在试验结束时没有出

现反常现象,也可采用大于48 h的 EC_{50} 或 LC_{50} ;②当受试物种为其他生物时,应以96 h EC_{50} 或 LC_{50} 表示.如果试验暴露时间在48~96 h之间,则采用试验结束时的 LC_{50} 或 EC_{50} .

慢性毒性试验数据应建立在能够反映待测物质在不同暴露时间内对受试物种产生的慢性不利影响的终点之上,其选择依据:①在整个生命周期试验中,当受试物种为水蚤和糠虾时,应使用龄期小于24 h的幼体进行试验,且暴露时间应大于21 d;当受试物种为鱼类或其他物种时,应使用胚胎或龄期小于48 h的生物进行试验,试验至少要持续到孵化出下一代24 d后方可结束.②在部分生命周期试验中,当受试物种为鱼类时,应使用处于幼龄期的生物(至少要先于性腺发育前60 d)进行试验,且试验至少要持续到孵化出下一代24 d后方可结束;③在早期生命周期试验中,当受试物种为鱼类时,应使用刚完成受精的个体进行试验,且试验持续时间一般为28~32 d.慢性毒性试验结果应以试验结束时的最大无观察效应浓度($NOEC$)和最低观察效应浓度($LOEC$)的几何平均值表示。

植物毒性试验数据应建立在能够反映待测物质对受试物种总的不良影响的终点之上,其选择依据为:①当受试物种为藻类时,试验结果应以96 h LC_{50} 或 EC_{50} 表示;②当受试物种为水生维管束植物时,试验结果应用长期的 LC_{50} 或 EC_{50} 表示。

3.2 镉的毒理数据的筛选

根据我国淡水生物区系受试物种的选取原

则,通过文献调研,获得了大量镉对代表物种的毒理效应数据.该研究中镉的毒性数据主要来源于中国知网 (<http://www.cnki.com/>) 和 US EPA 的毒理学数据库 (<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>),数据收集截止到 2009 年 12 月.这些数据可以分为动物急性毒性数据、动物慢性毒性数据、植物毒性

数据和生物富集数据.其中,共有 18 个物种的急性毒性数据满足推导基准的要求,它们分属于 5 门 11 科 16 属(见表 2).有 15 个物种的慢性毒性数据满足推导基准的要求,它们分属于 5 门 13 科 14 属(见表 3).由于镉对水生植物的毒性研究较少,国内仅有少数学者研究了镉对水生植物的生长及

表 2 镉对淡水动物的种平均急性毒性值和属平均急性毒性值

Table 2 The calculation of species mean acute value and genus mean acute value of cadmium to freshwater animal

属	物种	拉丁名	种平均急性毒性值 / (mg/L)	属平均急性毒性值 / (mg/L)	数据来源
圆田螺属	圆田螺	<i>Cipangopaludia cathayensis</i>	28.210	28.210	文献[15]
水丝蚓属	霍甫水丝蚓	<i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	23.441	23.441	文献[16]
华溪蟹属	河南华溪蟹	<i>Sinopotam henanense</i>	10.170	10.170	文献[17]
鲫属	鲫鱼	<i>Carassius auratus</i>	15.148	9.177	文献[18-22]
罗非鱼属	尼罗罗非鱼	<i>Oreochromis niloticus</i>	9.118	9.118	文献[23]
唐鱼属	唐鱼	<i>Tanichthys albonubes</i>	4.447	4.447	文献[24]
草鱼属	草鱼	<i>Ctenopharyngodon idellus</i>	3.490	3.490	文献[22]
鲤属	瓯江彩鲤	<i>Cyprinus carpio var. color</i>	4.560	3.383	文献[25]
鲤属	鲤鱼	<i>Cyprinus carpio</i>	2.510		文献[26]
林蛙属	中国林蛙	<i>Rana chensinensis</i>	3.100	3.100	文献[27]
水螅属	拟寡水螅	<i>Hydra pseudoligactis</i>	1.810	1.810	文献[15, 28]
帆蚌属	三角帆蚌	<i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	1.004	1.004	文献[29]
鳙属	鳙	<i>Aristichthys nobilis</i>	0.924	0.924	文献[30]
石斑鱼属	淡水石斑鱼	<i>Cichlasoma managuense</i>	0.481	0.481	文献[31]
剑水蚤属	大型蚤	<i>Daphnia magna</i>	0.202	0.202	文献[10, 32-33]
光壳虾属	红鳌螯虾	<i>Cherax quadricarinatus</i>	0.094	0.094	文献[34]
沼虾属	罗氏沼虾	<i>Macrobrachium rosenbergii</i>	0.015	0.017	文献[35-36]

注:种平均急性毒性值等于镉对该物种所有急性毒性值的几何平均值;属平均急性毒性值等于属内所有物种的种平均急性毒性值的几何平均值.

表 3 镉对淡水动物的种平均慢性毒性值和属平均慢性毒性值

Table 3 The calculation of species mean chronic value and genus mean chronic value of cadmium to freshwater animal

属	物种	NOEC / (mg/L)	LOEC / (mg/L)	种平均慢性毒性值 / (mg/L)	属平均慢性毒性值 / (mg/L)	数据来源
贻贝属	斑马纹贻贝 (<i>Dreissena polymorpha</i>)	0.175	—	0.175	0.175	文献[37-38]
蚬属	河蚬 (<i>Corbicula fluminea</i>)	0.100	0.200	0.141	0.141	文献[39]
蛙属	中国林蛙 (<i>Rana chensinensis</i>)	0.100	0.200	0.141	0.141	文献[27]
泥鳅属	泥鳅 (<i>Misgurnus anguillicaudatus</i>)	0.040	0.080	0.056	0.056	文献[40]
罗非鱼属	罗非鱼 (<i>Tilapia nilotica</i>)	0.050	—	0.050	0.050	文献[41]
绒螯蟹属	中华绒螯蟹 (<i>Eriocheir sinensis</i>)	0.050	0.050	0.050	0.050	文献[42]
臂尾轮虫属	萼花臂尾轮虫 (<i>Brachionus calyciflorus</i>)	0.025	0.025	0.025	0.025	文献[43]
摇蚊属	摇蚊幼虫 (<i>Chironomus riparius</i>)	4.300×10^{-3}	10.200×10^{-3}	6.623×10^{-3}	6.623×10^{-3}	文献[44]
蚤属	蚤状蚤 (<i>Daphnia pulex</i>)	6.623×10^{-3}	10.200×10^{-3}	7.490×10^{-3}	6.596	文献[44]
蚤属	大型蚤 (<i>Daphnia magna</i>)	0.005	0.010	5.808		文献[45-46]
鲤属	鲤鱼 (<i>Cyprinus carpio</i>)	0.005	0.005	0.005	0.005	文献[47]
鲫属	鲫鱼 (<i>Carassius auratus</i>)	0.005	0.005	0.005	0.005	文献[48]
鲢属	虹鳉 (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	7.000×10^{-4}	1.500×10^{-3}	4.256×10^{-3}	4.256×10^{-3}	文献[10, 49-51]
绿水螅属	绿水螅 (<i>Hydra viridissima</i>)	4.000×10^{-4}	8.000×10^{-4}	5.656×10^{-3}	5.656×10^{-3}	文献[52]
蜻蜓属	蜻蜓 (<i>Pachydiplax longipennis</i>)	4.500×10^{-4}	4.500×10^{-4}	4.500×10^{-4}	4.500×10^{-4}	文献[53]

注:慢性毒性值是最大无观察效应浓度和最低观察效应浓度的几何平均值;种平均慢性毒性值等于种内所有慢性毒性值的几何平均值;属平均慢性毒性值等于属内所有物种的种平均慢性毒性值的几何平均值.

生理毒性^[54-56],且有的没有建立镉的剂量-效应关系,有的没有给出镉对水生植物的96 h或长期的 LC_{50} 或 EC_{50} 值,因此,无法获得满足推导基准要求的植物毒性数据.有关镉的生物富集研究主要集中于鱼类、节肢动物及软体动物的肌肉和内脏组织^[19, 57-58].比较发现,孟晓红^[57]测得的鲫鱼肌肉组织对镉的生物富集系数最小,为4;褚武英^[58]测得的浦东圆田螺肌肉组织对镉的生物富集系数最大,为8 125.关于镉的最大允许组织浓度,国家质量监督检验检疫总局颁布了 w (镉)在不同水产品中的标准限值(《农产品质量安全:无公害农产品安全要求》(GB 18406—2001)),其中甲壳类中为0.5 mg/kg,鱼类中为0.1 mg/kg,贝类中为1.0 mg/kg,软体类中为1.0 mg/kg^[59].

4 水生生物基准推导方法

制订水生生物基准的核心是构建推导水生生物基准的理论与方法学体系,世界上许多国家和地区开展了水生生物基准推导方法的研究工作,如美国、加拿大、欧盟和荷兰等.目前国际上普遍采用的方法有评价因子法、物种敏感度分布法和毒性百分数排序法3种,不同的推导方法原理不同,所需的基础毒性数据量和基准值表达方式也不相同.

4.1 评价因子法

评价因子法是世界上最早用于制订水生生物基准的一种方法.该方法基于化学物质效应评价的长期经验,用敏感生物的毒性数据乘以相应的评价因子或是带入相应的经验公式中来定值,得出的基准值为单值,并且以此作为污染物在任何情况都不得超过的浓度阈值^[13].该方法简单易行,所需基础数据较少,在毒性数据偏少的情况下,评价因子法因其通用性而被广泛使用.评价因子法的有效性和评价因子的适用性在某种程度上主要依赖于敏感生物的毒性值.我国常见的基于急性毒性数据的经验公式如下^[60]:

$$\text{水质基准(安全浓度)} = (24 \text{ h } LC_{50} \times 0.3) / (24 \text{ h } LC_{50} / 48 \text{ h } LC_{50})^2 \quad (1)$$

$$\text{水质基准(安全浓度)} = (48 \text{ h } LC_{50} \times 0.3) / (24 \text{ h } LC_{50} / 48 \text{ h } LC_{50})^2 \quad (2)$$

水质基准(安全浓度) = $(96 \text{ h } LC_{50}) / AF$ (3)
其中,式(3)应用最为普遍,式中24 h、48 h和96 h LC_{50} 分别为24 h、48 h和96 h半致死浓度;AF为评价因子,无量纲.

许多国家应用评价因子法推导水生生物基准,只是对于评价因子的定值有所不同.加拿大规定^[13]:基于敏感生物的急性毒性值推导水生生物基准时,持久性污染物的评价因子为100,非持久性污染物的评价因子为20;基于敏感生物的慢性毒性值推导水生生物基准时,所有污染物的评价因子均为10.我国的评价因子取10~100,其中对于易分解、低残留的污染物,评价因子取10~20;对于稳定的、易在水生生物体内富集的污染物,评价因子取20~100^[60].

4.2 毒性百分数排序法

毒性百分数排序法是随着对污染物物理化学特性的了解和生态毒理学等学科的发展而逐步建立起来的,是US EPA 1985年推导水生生物基准的标准方法^[1].该方法同时考虑了污染物的急性和慢性毒性效应,其得出的基准值包括基准最大浓度(CMC)和基准连续浓度(CCC),其中CMC考虑的是污染物对水生动物的急性毒性效应,是最终急性毒性值(FAV, mg/L)的1/2;CCC考虑的是污染物对水生动物的慢性毒性效应、对水生植物的毒性效应以及污染物的生物富集效应,它取最终慢性毒性值(FCV, mg/L)、最终植物值(FPV, mg/L)和最终残留值(FRV, mg/L)中的最小者.

4.2.1 最终急性毒性值(FAV)

FAV需要至少来自3门8科物种的急性毒性数据,如果可以获得足够的的数据且这些数据符合相关要求,则按以下步骤计算:

第1步,计算各物种的种平均急性毒性值和属平均急性毒性值.

第2步,将属平均急性毒性值从高到低排列,并且给其分配等级 R ,最小值的等级为1,最大值的等级为 N (N 为属的个数).

第3步,计算属平均急性毒性值的累积概率(P): $P = R / (N + 1)$.

第4步,选择4个累积概率接近0.05的属平均急性毒性值,用所选择的属平均急性毒性值和

它们的累积概率计算最终毒性急性值。

$$s^2 = \frac{\sum (\ln GMAV)^2 - [(\sum \ln GMAV)^2 / 4]}{\sum P - (\sum \sqrt{P})^2} \quad (4)$$

$$L = (\sum \ln GMAV - s \sum \sqrt{P}) / 4 \quad (5)$$

$$A = s\sqrt{0.05} + L \quad (6)$$

$$FAV = e^A \quad (7)$$

式中 s, L, A 为计算过程中采用的符号, 没有特殊含义; $GMAV$ 为属平均急性毒性值, mg/L 。

4.2.2 最终慢性毒性值 (FCV)

如果可以获得 3 门 8 科物种的慢性毒性数据, 最终慢性毒性值可以参考最终急性毒性值的方法计算。如果数据量不足, 则最终慢性毒性值计算为:

$$FCV = FAV / FACR \quad (8)$$

式中 $FACR$ 为最终急性/慢性比率, 无量纲。

4.2.3 最终植物值 (FPV)

最终植物值等于水生植物毒性试验 (通常是藻类所做的 96 h 试验或者是用水生维管束植物所做的慢性试验) 结果中的最小值。由于植物对镉的敏感性通常远远低于动物, 因此在很多情况下, 可以不计算该值。

4.2.4 最终残留值 (FRV)

计算最终残留值需要获得该物质的最大允许组织浓度 (它是有关部门对鱼油、鱼类和贝类的可食用部分的管理水平) 和生物富集系数 (通常采用获得数据中的最大值), 然后按式 (9) 计算:

$$FRV = MPTC / BCF \quad (9)$$

式中 $MPTC$ 为最大允许组织浓度, mg/kg ; BCF 为生物富集系数, L/kg 。

4.3 物种敏感度分布法

物种敏感度分布理论最初是由欧美科学家于 20 世纪 70 年代提出的^[61], 主要用于生态风险评估, 后来一些学者对该理论进行了深入研究, 为其在环境质量基准制订中的应用奠定了基础^[62-63]。物种敏感度理论认为: 不同门类的生物由于生活史、生理构造、行为特征和地理分布等不同而产生了差异性, 其在毒理学上反映为不同的物种对污染物有不同的剂量-效应响应关系, 即不同的生物对同一污染物存在敏感性差异并遵循一定的概

率分布模型。在获得所需的毒性数据后, 根据毒性数据的频数分布拟合出某种概率分布函数, 即物种敏感度分布曲线, 基准值即为物种敏感度分布曲线上累积概率为 $X\%$ 时对应的毒性值。根据不同的毒性数据, 该研究分别采用急性和慢性毒性数据拟合物种敏感度分布曲线, 将得出的基准值以短期危险浓度 ($STHC_x$) 和长期危险浓度 ($LTHC_x$) 来表示。使用该方法推导水生生物基准的一般步骤为:

第 1 步, 计算各物种的种平均急性/慢性毒性值。对于筛选出来的每个物种的毒性效应终点, 种平均急性/慢性毒性值等于一个物种所有符合基准推导要求的急性/慢性毒性值的几何平均值。

第 2 步, 计算各物种平均急性/慢性毒性值的累积概率。将所有物种的种平均急性/慢性毒性值按从大到小的顺序进行排列, 并且给其分配等级为 I , 最小的等级为 1, 最大的等级为 N , 计算公式如下:

$$P = (I - 0.5) / N$$

第 3 步, 根据物种的毒性数据分布情况选择适当的模型拟合物种的急性或慢性敏感度分布曲线。推荐模型^[63-66]有波尔 III 模型 (Burr Type III)、逻辑斯蒂累积密度模型 (Logistic CDF)、对数正态累积密度模型 (Lognormal CDF)、韦布尔累积密度模型 (Weibull CDF)、蒙特卡罗模型 (Monte Carlo)、高斯模型 (Gaussian)、龚珀兹模型 (Gompertz)、指数增长模型 (Exponential Growth) 和 S 型模型 (Sigmoid) 等。大量研究^[67-69]表明, 没有任何一个模型对所有数据集都有很好的拟合效果。因此, 应根据区域生物区系毒性数据的实际分布情况确定拟合模型。

第 4 步, 利用选定模型拟合物种敏感度分布曲线。在确定毒性数据分布参数和选定模型后, 利用物种的种平均急性/慢性毒性值或它们的对数值, 及其相应的累积概率, 拟合物种的敏感度分布曲线, 并且评价各模型的拟合度。

第 5 步, 确定短期危险浓度 ($STHC_x$) 和长期危险浓度 ($LTHC_x$)。这 2 个值分别等于对应的急性和慢性物种敏感度分布曲线上累积概率 $X\%$ 对应的毒性值。一般欧美将 X 取为 5, 则 $STHC_5$ 和 $LTHC_5$ 指的是影响不超过 5% 的物种, 即可以保护 95% 以上的物种时对应的急性浓度和慢性浓度。最后通过与物种的种平均急性/慢性毒性值相比

较,判断各模型得出的基准值的准确度,最终选择拟合度和准确度均较高的值作为基准值。

5 结果

5.1 评价因子法得出的镉的水生生物基准

该研究拟采用水生生物的急性毒性数据计算镉的基准值。由表2可知,在所有受试生物中,罗氏沼虾对镉最为敏感,其96 h LC_{50} 为0.015 mg/L,根据评价因子选择原则,镉属于稳定的、易在水生生物体内富集的污染物,且残留时间较长(其半衰期长达10~35 a)^[8],对水生生物危害较大。因此,选择100作为镉的评价因子,将这2个值代入式(3),得出镉的基准值为0.15 $\mu\text{g/L}$ 。

5.2 毒性百分数排序法得出的镉的水生生物基准

5.2.1 最终急性毒性值(FAV)

根据表2中的数据和最终急性毒性值的计算方法,将所需数据代入式(4)~(7)中,得出淡水中镉的最终急性毒性值为14.60 $\mu\text{g/L}$ 。

5.2.2 最终慢性毒性值(FCV)

根据表3中的数据和计算最终慢性毒性值的方法,可以采用和最终急性毒性值同样的方法计算,将所需数据代入式(4)~(7)中,仅需将式中的属平均急性毒性值(GMAV)换成属平均慢性毒性值(GMCV)即可,得出镉的最终慢性毒性值为0.21 $\mu\text{g/L}$ 。

5.2.3 最终植物值(FPV)

由于无法获得满足要求的植物毒性数据,而且大量的研究表明,水生植物对污染物的敏感性

远远低于水生动物的敏感性,最终植物值对镉的基准值影响不大,因此该研究没有计算镉的最终植物值。

5.2.4 最终残留值(FRV)

在所有可获得的镉的生物富集系数中,浦东圆田螺肌肉组织对镉的生物富集系数最大,为8125,由于圆田螺属于软体动物,其最大允许组织浓度为1.0 mg/kg,将这2个值代入式(9),得出镉的最终残留值为0.12 $\mu\text{g/L}$ 。

毒性百分数排序法得出的基准值以基准最大浓度(CMC)和基准连续浓度(CCC)表示。根据5.2.1~5.2.4节的计算结果,得出镉的二者分别为7.30和0.12 $\mu\text{g/L}$ 。

5.3 物种敏感度分布法得出的镉的水生生物基准

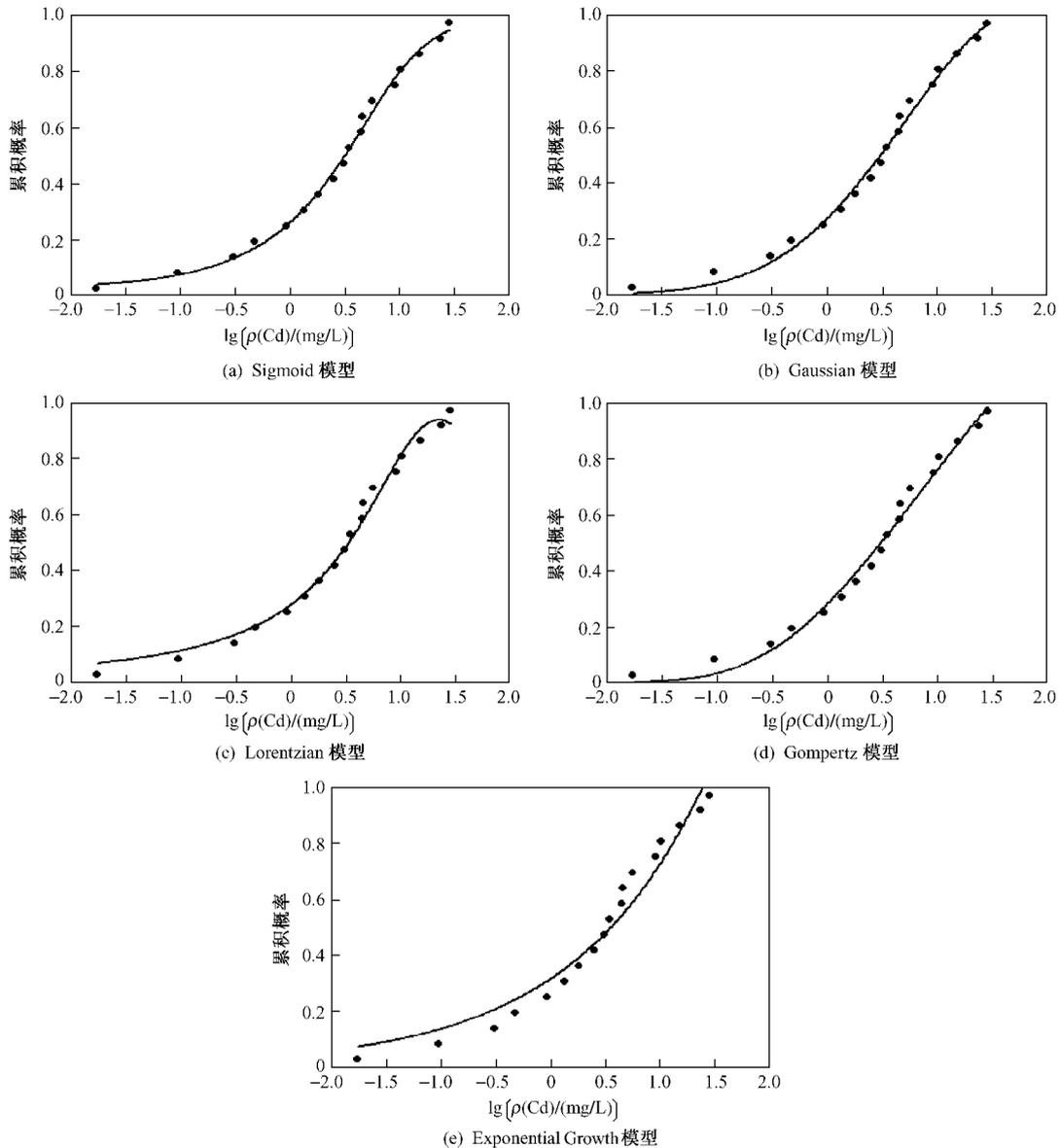
5.3.1 短期危险浓度

根据物种敏感度分布的推导方法,首先采用Origin 8.0对表2中18个物种的种平均急性毒性值进行对数正态分布检验,其中S-W检验所得的显著性水平为 $P=0.203$,K-S检验所得的显著性水平为 $P=0.927$,均大于0.05,因此数据符合对数正态分布。利用SigmaPlot 10.0拟合镉的急性物种敏感度分布曲线,以各物种的种平均急性毒性值的对数值为横坐标,以其对应的累积概率为纵坐标,观察这些坐标点的分布趋势,采用了Sigmoid, Gaussian, Lorentzian, Gompertz和Exponential Growth等5个模型分别拟合了镉的急性物种敏感度分布曲线,拟合结果见表4和图1。

表4 不同模型拟合镉的急性物种敏感度分布曲线结果

Table 4 The results of cadmium's acute species sensitivity distribution curves fitted by different models

模型	拟合公式	参数	R^2	$STHC_5 / (\mu\text{g/L})$
Sigmoid	$y = y_0 + a / (1 + e^{\frac{x-x_0}{-b}})^c$	$y_0 = 0.025$ $x_0 = 0.914$ $a = 0.976$ $b = 0.276$	0.995	32.5
Gaussian	$y = ae^{-0.5\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2}$	$x_0 = 1.835$ $a = 1.024$ $b = 1.129$	0.991	115.0
Lorentzian	$y = a / \left[1 + \left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2\right]$	$x_0 = 1.343$ $a = 0.937$ $b = 0.873$	0.988	5.0
Gompertz	$y = ae^{-c\left(\frac{x-x_0}{-b}\right)}$	$x_0 = 0.853$ $a = 1.872$ $b = 1.340$	0.988	131.0
Exponential Growth	$y = ab^x$	$a = 0.317$ $b = 2.290$	0.959	6.0



注: $\rho(Cd)$ 为种平均急性毒性值.

图 1 采用不同模型拟合镉的急性物种敏感度分布曲线

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

从表 4 可知,各模型的拟合度相差不大,其中 Sigmoid 模型的拟合度最高,其决定系数 (R^2) 为 0.995,通过将它们和表 2 中各物种的种平均急性毒性值进行比较,发现 Sigmoid 模型得出的基准值准确度较高.因此,该研究采用 Sigmoid 模型得出的 $32.50 \mu\text{g/L}$ 作为镉的短期危险浓度 ($STHC_5$).

5.3.2 长期危险浓度

长期危险浓度的推导方法跟短期危险浓度

类似,首先采用 Origin8.0 对表 3 中 15 个物种的种平均慢性毒性值进行对数正态分布检验,其中 S-W 检验所得的显著性水平为 $P = 0.197$,K-S 检验所得的显著性水平为 $P = 0.856$,均大于 0.05,符合对数正态分布.利用 Sigma Plot 10.0 拟合镉的慢性物种敏感度分布曲线,以各物种的种平均慢性毒性值的对数值为横坐标,以其对应的累积概率为纵坐标,选择适当的模型进行拟

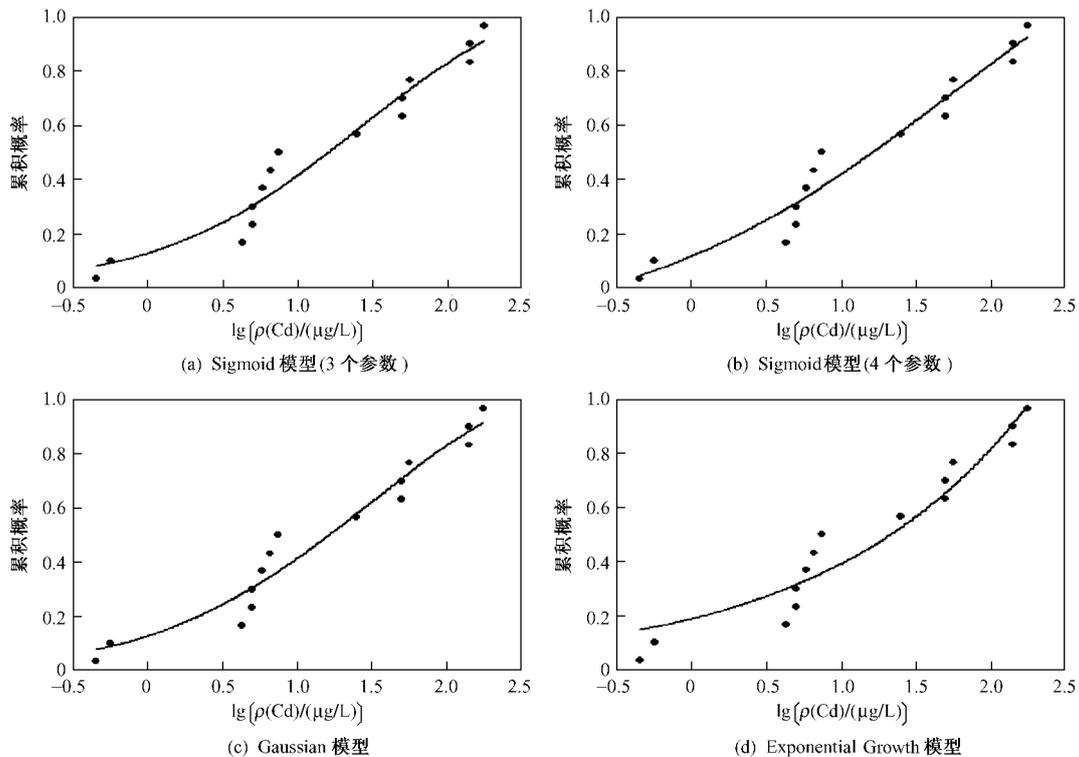
合. 采用 Sigmoid, Gaussian 和 Exponential Growth 3 个模型拟合了镉的慢性物种敏感度分布曲线, 拟合结果见表 5 和图 2. 从表 5 可知, Sigmoid 模型 (4 个参数) 的拟合度最高, 其 R^2 为 0.954; 各模型的拟合度相差不大, 但是各模型得出的长期危

险浓度 ($LTHC_5$) 相差较大, 将它们和表 3 中各物种的种平均慢性毒性值进行比较发现, 采用 Sigmoid 模型 (4 个参数) 拟合所得的 $0.46 \mu\text{g/L}$ 准确度较高. 因此, 该研究采用 $0.46 \mu\text{g/L}$ 作为镉的长期危险浓度 ($LTHC_5$).

表 5 不同模型拟合镉的慢性物种敏感度分布曲线结果

Table 5 The results of cadmium's chronic species sensitivity distribution curves fitted by different models

模型	拟合公式	参数	R^2	$LTHC_5 / (\mu\text{g/L})$
Sigmoid (3 个参数)	$y = a / \left[1 + e^{-\left(\frac{x-x_0}{b}\right)} \right]$	$x_0 = 1.395$ $a = 1.167$ $b = 0.669$	0.951	0.21
Sigmoid (4 个参数)	$y = y_0 + a / \left[1 + e^{-\left(\frac{x-x_0}{b}\right)} \right]$	$y_0 = -0.175$ $x_0 = 1.746$ $a = 1.791$ $b = 1.070$	0.954	0.46
Gaussian	$y = ae^{-0.5\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2}$	$x_0 = 2.964$ $a = 1.037$ $b = 1.451$	0.952	16.26
Exponential Growth	$y = ab^x$	$a = 0.189$ $b = 2.079$	0.930	0.02



注: $\rho(\text{Cd})$ 为种平均慢性毒性值.

图 2 不同模型拟合的镉的慢性物种敏感度分布曲线

Fig. 2 The chronic species sensitivity distribution curves of different models

比较几种模型的拟合结果发现,用 Sigmoid 模型拟合物种的毒性数据的决定系数最大,最适合用于敏感度分布法进行数据拟合,可以作为基准推导的标准参考方法。

6 讨论

该研究在调研我国水生生物区系中代表物种的基础上,结合国内外对以这些代表物种作为受试物种的毒理学试验数据,采用目前国际上普遍

使用的推导水生生物基准的 3 种方法——评价因子法、毒性百分数排序法和物种敏感度分布法,得出了以我国淡水生态系统为保护目标的镉的水生生物基准。需要说明的是,该研究得出的基准值是针对总镉的,在具体应用时,可根据实际水体的硬度将总镉转化为可溶性镉,转化系数可以参照 US EPA 提出的转换系数(CF)^[70]。该研究和其他国家基准值比较见表 6。

表 6 该研究和其他国家采用不同方法得出的基准值对比

Table 6 The criteria of this study and other countries used different deriving methods

项目	年份	方法	镉的水生生物基准/($\mu\text{g/L}$)	
			短期浓度限值	长期浓度限值
该研究	2010	评价因子法	0.15	
		毒性百分数排序法	7.30 (CMC)	0.12 (CCC)
		物种敏感度分布法	32.50 (STHC ₅)	0.46 (LTHC ₅)
闫振广等 ^[11]	2009	毒性百分数排序法	2.10 (CMC)	0.23 (CCC)
美国	2001	毒性百分数排序法	2 (CMC)	0.25 (CCC)
加拿大	1996	评价因子法	0.017	

从表 6 可知,3 种方法得出的基准值之间有差距,评价因子法得出的基准值为单值,其余 2 种方法均为双值,即镉分别在短期暴露和长期暴露下不得超过的浓度阈值,即短期浓度限值和长期浓度限值。这 3 种方法均有优缺点。评价因子法的优点在于所需基础数据少、计算简单易行,当生物的毒性数据量不能满足其他推导方法时,该方法是好的选择。但存在一定的缺点:①该方法属于经验法,不同国家对同一物质评价因子的规定上往往相差较大,很难判断哪个比较符合实际情况;②该方法得出的基准值主要依赖于敏感生物的毒性值,如果最敏感生物的毒性值测量不准确,所选生物并非最敏感生物时,计算出的基准值可能会有偏差;③该方法没有考虑物种之间的相互关系以及污染物的生物富集效应,也缺乏数理统计理论的支持。上述缺点使得用该方法推导出的基准值缺乏说服力,所以一般不宜采用。毒性百分数排序法和物种敏感度分布法共同的优点在于:①2 种方法分别考虑了污染物的急性和慢性毒性效应,得出的基准值为双值,更加符合污染物的实际分布规律,能够为水生生物提供适当的保护;②2 种方法将测试生物按生物分类学进行了归类,考虑了同一物种内不同生物或同一属内不同物种对污染

物的剂量-效应响应关系的相似性,比较符合生物学规律;③2 种方法都结合了数理统计理论推导基准值,其中毒性百分数排序法认为敏感属的毒性数据符合对数-三角分布,物种敏感度分布法认为敏感物种的毒性数据符合对数-正态分布,具有统计学意义。然而,这 2 种方法也都有各自的不足之处,其中毒性百分数排序法虽然计算了各物种和属的毒性数据,但最终用于计算基准值的只是累积概率接近 0.05 的 4 个属的毒性数据,这使得该方法在一定程度上存在与评价因子法类似的缺点,即最终基准值很大程度上依赖于敏感物种的数据。因此,利用该方法得出的基准值是否具有代表性值得考虑。物种敏感度分布法需要进一步考虑污染物在生物体内的富集效应,特别是那些生物富集能力较强的污染物(如汞和镉等);其次,使用的模型不同,拟合出的物种敏感度分布曲线不同,因而得出的基准值可能也不同,所以不同区域基准可能有特定的模型推导方法^[71-72]。因此,毒性百分数排序法和物种敏感度分布法在推导基准时明显优于评价因子法。该研究中采用这 2 种方法分别得出的镉的短期浓度限值和长期浓度限值在同一个数量级范围内,但彼此之间差距较大,物种敏感度分布法得出的基准值是毒性百

分数排序法的4倍左右.将这2种方法得出的基准值和镉的毒性数据相比较发现,毒性百分数排序法得出的基准值可以保护更大范围的水生生物,因此该研究认为该方法得出的基准值作为保护我国淡水水生生物的基准值可能比较恰当,其基准最大浓度(CMC)和基准连续浓度(CCC)分别为7.30和0.12 $\mu\text{g/L}$.

由表6可知,该研究和其他国家的基准值存在较大差异,这进一步说明我国不应该照搬国外的水质基准,而应该以我国生物区系中代表生物的毒理学数据为基础^[73].综合分析,造成这种差异的主要原因有:①各国的生物区系不同.不同的生物区系中有不同的敏感物种,不同物种对同种污染物的敏感性不同.水质基

准通常是基于保护95%物种为依据确定的,但是,5%敏感物种毒性数据对基准值的最终确定具有决定作用.当然敏感物种分布和种属也是区域生物区系和水生态系统特征之一.推导我国镉的水质基准时选用的最敏感的4个属分别为石斑鱼属、水蚤属、光壳虾属和沼虾属;而美国选用的最敏感的4个属为鲑属、鲈鱼属、红点鲑属和斑鲟鱼属(见表7).这4个属的敏感性物种属毒性数据是决定水质基准的重要因素之一.②水质参数不同,许多水质参数如pH,硬度,温度,溶解氧和溶解有机质等均会影响污染物的毒性,如镉的毒性受硬度的影响较大^[73-74].该研究未涉及这部分内容,需要在以后的工作中进一步考虑这些因素的影响.

表7 中国和美国计算镉的基准时采用的最敏感属对比

Table 7 The comparison of the most sensitive genus which were used separately by China and America in calculating cadmium's criteria

国家	急性基准		慢性基准	
	最敏感的4个属	属平均急性毒性值/(mg/L)	最敏感的4个属	属平均慢性毒性值/(mg/L)
中国 (该研究)	石斑鱼属(<i>Cichlasoma</i>)	4.810×10^{-1}	鲤属(<i>Cyprinus</i>)	5.000×10^{-3}
	水蚤属(<i>Daphnia</i>)	3.070×10^{-1}	鲑属(<i>Oncorhynchus</i>)	4.256×10^{-3}
	光壳虾属(<i>Cherax</i>)	9.400×10^{-2}	绿水螭属(<i>Hydra</i>)	5.656×10^{-3}
	沼虾属(<i>Macrobrachium</i>)	1.700×10^{-2}	蜻蜓属(<i>Pachydiplax</i>)	4.500×10^{-3}
美国	鲑属(<i>Oncorhynchus</i>)	3.836×10^{-3}	摇蚊属(<i>Chironomus</i>)	2.804×10^{-3}
	鲈鱼属(<i>Morone</i>)	2.925×10^{-3}	鲑属(<i>Oncorhynchus</i>)	2.443×10^{-3}
	红点鲑属(<i>Salvelinus</i>)	1.963×10^{-3}	水蚤属(<i>Daphnia</i>)	3.794×10^{-3}
	斑鲟鱼属(<i>Salmo</i>)	1.613×10^{-3}	片脚类(<i>Hyaella</i>)	2.747×10^{-3}

7 结论

a. 在调研我国水生生物区系中代表物种的基础上,采用国际上普遍使用的3种方法分别推导了镉的淡水水生生物基准.采用评价因子法得出的我国镉的淡水水生生物基准是单值,为0.15 $\mu\text{g/L}$.采用毒性百分数排序法得出基准最大浓度为7.30 $\mu\text{g/L}$,基准连续浓度为0.12 $\mu\text{g/L}$.采用物种敏感度分布法得出的镉的短期危险浓度为32.50 $\mu\text{g/L}$,长期危险浓度为0.46 $\mu\text{g/L}$.

b. 比较3种方法得出的基准值发现,毒性百分数排序法得出的基准值较其他2种方法更为恰当;与其他国家镉的基准值比较,发现存在一定的差异,主要是由各国生物区系存在的差异造成的.

参考文献(References):

[1] US EPA. Guidelines for deriving numerical national water

quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses [R]. Washington DC: Office of Research and Development, 1985:1-57.

- [2] 孟伟,张远,郑丙辉.水环境质量基准、标准与流域水污染物总量控制策略[J].环境科学研究,2006,19(3):1-6.
- [3] 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):2385-2393.
- [4] 吴丰昌,万国江,蔡玉蓉.沉积物-水界面的生物地球化学作用[J].地球科学进展,1996,11(2):191-197.
- [5] WU F C, XING B S. Natural organic matter and its significance in the environment [M]. Beijing: Chinese Science Publisher, 2009:135-237.
- [6] 吴丰昌.天然有机质及其与污染物的相互作用[M].北京:科学出版社,2010:212-245.
- [7] 孟伟,吴丰昌.水质基准的理论与方法学导论[M].北京:科学出版社,2010:23-45.
- [8] 张翠,翟毓秀,宁劲松,等.镉在水生动物体内的研究概况[J].水产科学,2007,26(8):465-470.

- [9] 赵红霞,詹勇,许梓荣. 重金属对水生动物毒性的研究进展:(一) [J]. 内陆水产, 2003, 28(1):38-40.
- [10] 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.
- [11] 曹宇静,吴丰昌. 淡水中重金属镉的水质基准制定 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(3):1378-1380,1437.
- [12] 金相灿. 中国湖泊环境 [M]. 北京:海洋出版社,1995:142-234.
- [13] Canadian Council of Ministers of the Environment. Protocol for the derivation of water quality guidelines for the protection of aquatic life [R]. Winnipeg, Manitoba: Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999:1-10.
- [14] US EPA. 40CFR part 797 Environmental effects testing guidelines [R]. Washington DC: Office of Science and Technology, 1987:1-35.
- [15] 吴本富. Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 重金属离子对 4 种水生动物的毒性研究 [D]. 芜湖:安徽师范大学, 2007:6-14.
- [16] 付荣恕,杜作滨. 铅、镉污染对水丝蚓的急性毒性效应 [J]. 山东师范大学学报:自然科学版, 2008, 23(4):93-95.
- [17] 米静洁,袁慧,王兰. 铜、镉、铬、铅对河南华溪蟹的急性毒性作用 [J]. 安徽农业科学, 2008, 36(17):7273-7274.
- [18] 闫沁远,祁建红. Cd 对孝感地区鲫鱼的急性毒性及安全浓度试验 [J]. 湛江师范学院学报, 2008, 29(3):77-80.
- [19] 杨丽华. 重金属(镉、铜、锌和铬)对鲫鱼的生物毒性研究 [D]. 广州:华南师范大学, 2003:27-33.
- [20] 陈芳,周启星. 城市土-水界面污染流条件下加乐麝香和镉对鲫鱼的联合毒性 [J]. 浙江大学学报:农业与生命科学版, 2009, 35(2):228-236.
- [21] 王银秋,张迎梅,赵东芹. 重金属镉、铅、锌对鲫鱼和泥鳅的毒性 [J]. 甘肃科学学报, 2003, 15(1):35-38.
- [22] 侯丽萍,马广智. 镉与锌对草鱼种的急性毒性和联合毒性研究 [J]. 淡水渔业, 2002, 32(3):44-46.
- [23] 柏世军. 水环境镉对罗非鱼的毒性作用和机理探讨 [D]. 杭州:浙江大学, 2006:53-55.
- [24] 王瑞龙,马广智,方展强. 铜、镉、锌对唐鱼的急性毒性和安全浓度评价 [J]. 水产科学, 2006, 25(3):117-120.
- [25] 刘晓旭,施蔡雷,贾秀英. Cu²⁺, Cd²⁺ 对瓯江彩鲤的急性毒性研究 [J]. 杭州师范大学学报:自然科学版, 2009, 8(4):304-307.
- [26] 周辉明,吴志强,袁乐洋,等. 三种重金属对鲤鱼幼鱼的毒性和积累 [J]. 南昌大学学报:理科版, 2005, 29(3):292-295.
- [27] 黄敏毅,张育辉. 镉对中国林蛙蝌蚪生长发育的毒性效应 [J]. 生态学杂志, 2006, 25(5):535-540.
- [28] 赵华斌,胡好远,王莹,等. Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 对水螅毒性作用的初步研究 [J]. 安徽师范大学学报:自然科学版, 2005, 28(4):447-450.
- [29] 毕蕾,纪文绣,唐金玉,等. 不同水温条件下重金属对三角帆蚌幼蚌的急性致毒效应 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37(14):6468-6471.
- [30] 叶素兰,余治平. Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr⁶⁺ 对鳙胚胎和仔鱼的急性致毒效应 [J]. 水产科学, 2009, 28(5):263-267.
- [31] 何斌,陈先均,李孟均. Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ 对淡水石斑鱼仔鱼的急性毒性研究 [J]. 水产养殖, 2006, 27(2):1-3.
- [32] 陈芳,周启星. 模拟城市径流中加乐麝香和镉对大型水蚤的毒性效应 [J]. 中国环境科学, 2009b, 29(1):58-62.
- [33] 黄宁昌. 镉对蚤状蚤的毒性试验 [J]. 水产养殖, 1994, 15(4):19-22.
- [34] 陈孝煊,吴志新,操玉涛,等. 红螯螯虾苗对四种重金属离子的耐受性 [J]. 华中农业大学学报, 1999, 18(5):476-478.
- [35] 江敏,臧维玲,姚庆祯,等. 四种重金属对罗氏沼虾仔虾的毒性作用 [J]. 上海水产大学学报, 2002, 11(3):203-207.
- [36] 戴习林,臧维林,杨鸿山,等. Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 对罗氏沼虾幼虾的毒性作用 [J]. 上海水产大学学报, 2001, 10(4):298-300.
- [37] KRAAK M H S, TOUSSAINT M, LAVY D, et al. Short-term effects of metals on the filtration rate of the Zebra Mussel *Dreissena polymorpha* [J]. Environ Pollut, 1994, 84(2):139-143.
- [38] KRAAK M H S, LAVY D, TOUSSAINT M, et al. Toxicity of heavy metals to the Zebra Mussel (*Dreissena polymorpha*) [M]// NALEPA T F, SCHLOESSER D M. Zebra Mussels: biology, impacts, and control (Chapter 29). Boca Raton: Lewis Publishers, 1993:491-502.
- [39] 曾丽璇,陈桂珠,吴宏海. 重金属镉和铜对河蚬呼吸和排泄的毒性研究 [J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1):175-178.
- [40] 贾秀英. 镉对泥鳅幼鱼的急性和亚急性研究 [J]. 环境污染与防治, 2001, 23(5):227-228.
- [41] ONER M, ATLI G, CANLI M. Effects of metal (Ag, Cd, Cr, Cu, Zn) exposures on some enzymatic and non-enzymatic indicators in the liver of *Oreochromis niloticus* [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 2(3):317-321.
- [42] SILVESTRE F, DIERICK J F, DUMONT V, et al. Differential protein expression profiles in anterior gills of *Eriocheir sinensis* during acclimation to cadmium [J]. Aquatic Toxicology, 2006, 76(1):46-58.
- [43] GAMA F J L, CASTELLANOS P M E, SARMA S S S, et al. Effect of pulsed exposure to heavy metals (Copper and Cadmium) on some population variables of *Brachionus calyciflorus Pallas* (Rotifera: Brachionidae: Monogononta) [J]. Hydrobiologia, 2007, 593(1):201-208.
- [44] NIEDERLEHNER B. Cadmium toxicity to a cladoceran [M]. Virginia: Virginia Polytechnic Inst. and State University, 1984:9-130.
- [45] SUEDEL B C, RODGERS J J H, DEEVER E. Experimental factors that may affect toxicity of cadmium to freshwater

- organisms [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1997, 33 (2): 188-193.
- [46] GUILHERMINO L, SOBRAL O, CHASTINET C, et al. A *Daphnia magna* first-brood chronic test: an alternative to the conventional 21-day chronic bioassay? [J]. Ecotoxicol Environ Safety, 1999, 42(1): 67-74.
- [47] CAVAS T, GARANKO N N, ARKHIPCHUK V V. Induction of micronuclei and binuclei in blood, gill and liver cells of fishes subchronically exposed to cadmium chloride and copper sulphate [J]. Food and Chemical Toxicology, 2005, 43 (4): 569-574.
- [48] ARKHIPCHUK V V, GARANKO N N. Using the nucleolar biomarker and the micronucleus test on in vivo fish fin cells [J]. Ecotoxicol Environ Safety, 2005, 62(1): 42-52.
- [49] GOETTL J P J, DAVIES P H, SINLEY J R. Water pollution studies [M]. Colorado: Colorado Division of Wildlife, Boulder, CO, 1976: 68-75.
- [50] DAVIES P H, GORMAN W C, CARLSON C A, et al. Effect of hardness on bioavailability and toxicity of cadmium to Rainbow Trout [J]. Chemical Speciation and Bioavailability, 1993, 5 (2): 67-77.
- [51] MEBANE C A, HENNESSY D P, DILLON F S. Developing acute-to-chronic toxicity ratios for Lead, Cadmium, and Zinc using rainbow trout, a mayfly, and a midge [J]. Water Air Soil Pollut, 2007, 188(4): 41-66.
- [52] HOLDWAY D A, LOK K, SEMAAN M. The acute and chronic toxicity of cadmium and zinc to two hydra species [J]. Environmental Toxicology, 2001, 16(6): 557-565.
- [53] TOLLETT V D, BENVENUTTI E L, DEER L A, et al. Differential toxicity to Cd, Pb, and Cu in dragonfly larvae (Insecta: Odonata) [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2009, 56(1): 77-84.
- [54] 王模善, 赵铁铭. 重金属镉对沉水植物毒性效应的研究 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2008, 30(4): 128-134.
- [55] 邱昌恩, 况琪军, 毕永红, 等. Cd²⁺ 对绿球藻生长及生理特性的影响研究 [J]. 水生生物学报, 2007, 31(1): 142-145.
- [56] 周宏, 项斯瑞. 重金属铜、锌、铅、镉对小形月牙藻生长及亚显微结构的影响 [J]. 杭州大学学报: 自然科学版, 1998, 25 (2): 85-92.
- [57] 孟晓红. 金属镉在鱼体中的生物富集作用 [J]. 广东微量元素科学, 1997, 3(1): 8-11.
- [58] 褚武英. 几种重金属在淡水动物体内的富集及其毒理研究 [D]. 上海: 上海师范大学, 2003: 23-29.
- [59] 国家质量监督检验检疫总局. GB 18406—2001 农产品质量安全: 无公害水产品安全要求 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [60] 周永欣, 王士达, 夏宜琤. 水生生物与环境保护 [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 10-50.
- [61] KOOLJMAN S. A safety factor for LC₅₀ values allowing for differences in sensitivity among species [J]. Water Res, 1987, 21(3): 269-276.
- [62] VAN STRAALLEN N M, DENNEMAN C A J. Ecotoxicological evaluation of soil quality criteria [J]. Ecotoxicol Environ Safety, 1989, 18(3): 241-251.
- [63] ALDENBERG T, SLOB W. Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data [J]. Ecotoxicol Environ Safety, 1993, 25(1): 48-63.
- [64] Organisation for Economic Co-operation and Development. Guidance document for aquatic effects assessment [R]. Paris: OECD Environment Monographs No 92. Organisation for Economic Co-operation and Development, 1995: 5-85.
- [65] Environment Canada. Guidance document on statistical methods for environmental toxicity tests [R]. Ottawa: Environment Protection Series Report EPS 1/RM/46, 2005: 21-30.
- [66] 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.
- [67] SMITH E P, CAIRNS J J. Extrapolation methods for setting ecological standards for water quality: statistical and ecological concerns [J]. Ecotoxicology, 1993, 2(3): 203-219.
- [68] SHAO Q. Estimation for hazardous concentrations based on NOEC data: an alternative approach [J]. Environmetrics, 2000, 11(5): 583-595.
- [69] WARNE M S. Derivation of the Australian and New Zealand water quality guidelines for toxicants [J]. Australasian Journal of Ecotoxicology, 2001, 7(2): 123-136.
- [70] US EPA. National recommended water quality criteria [R]. Washington DC: Office of Water, office of Science and Technology, 2002: 6-29.
- [71] WU F C, TANOUE E. Isolation and partial characterization of dissolved copper-complexing ligands in streamwaters [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 3646-3652.
- [72] 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.
- [73] WU F C, MENG W, ZHAO X L, et al. China embarking on development of its own national water quality criteria system [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(21): 7792-7793.
- [74] WU F C, TANOUE E. Molecular mass distribution and fluorescence characteristics of dissolved organic ligands for copper(II) in Lake Biwa, Japan [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32: 11-20.