

我国铜的淡水生物水质基准研究

吴丰昌^{1,*}, 冯承莲¹, 曹宇静¹, 张瑞卿^{1,2}, 李会仙¹, 赵晓丽¹

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 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, 广州 510640

摘要: 铜是生命体必需的一种微量元素, 当铜的浓度超过一定范围时, 又会对机体产生一定的毒害作用。为了有效控制铜给水生生物带来的不利影响, 亟需开展铜的水质基准研究工作。以我国淡水生态系统为保护对象, 收集和筛选了淡水水体中的生物物种和相应的毒性数据。用评价因子法、毒性百分数排序法和物种敏感度分布法分别推导了我国铜的淡水生物水质基准。结果表明, 用评价因子法得出的铜的基准值为 $2.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 用毒性百分数排序法得出的铜的基准最大浓度和基准连续浓度分别为 9.10 和 $5.63 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 用物种敏感度分布法得出的保护 95% 物种的铜的短期危险浓度和长期危险浓度分别为 30.00 和 $9.44 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。3 种方法得到的铜的水质基准值存在一定的差异性。通过比较分析, 推荐采用物种敏感度分布法作为铜的基准推导的首选方法。研究结果对我国水质基准的制定具有一定的参考价值。

关键词: 铜; 水质基准; 评价因子法; 毒性百分数排序法; 物种敏感度分布法

文章编号: 1673-5897(2011)6-617-12 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Aquatic Life Ambient Freshwater Quality Criteria for Copper in China

Wu Fengchang^{1,*}, Feng Chenglian¹, Cao Yujing¹, Zhang Ruiqing^{1,2}, Li Huixian¹, Zhao Xiaoli¹

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, 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

Received 15 March 2011 **accepted** 18 July 2011

Abstract: Copper (Cu) is an essential trace element in life bodies. When the dose of Cu exceeds a certain content, it may cause adverse effects on the organisms. In order to effectively control the adverse effects of Cu on aquatic life in Chinese freshwaters, it is urgent to derive aquatic life freshwater quality criteria of Cu. For the purpose of protection of freshwater ecosystem in China, the freshwater species and the relative toxicity data were collected and screened. Then three common methods including assessment factor method, toxicity percentile rank method and species sensitivity distribution method were used to derive aquatic life ambient freshwater quality criteria of Cu. The result showed that, the freshwater quality criteria of Cu was derived to be $2.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ using assessment factor method; the derived criteria maximum concentration (CMC) and criteria continuous concentration (CCC) were 9.10 and $5.63 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, using toxicity percentile rank method; the short term hazardous concentration and long term hazardous concentration to protect 95% species were derived to be 30.00 and $9.44 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, using species sensitivity distribution method. Based on the above, some difference existed in the criteria values derived by different methods. After the extensive comparison, the species sensitivity distribution method was recommended as the primary method for deriving

收稿日期: 2011-03-15 录用日期: 2011-07-18

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“湖泊水环境质量演变与水环境基准”(973项目)(No. 2008CB418200)

作者简介: 吴丰昌(1964-)男, 研究员, 博士生导师, 研究方向为湖泊污染过程、天然有机质与水环境质量基准, E-mail: wufengchang@vip.skleg.cn

criteria of Cu. This study might provide data support for deriving water quality criteria for protecting aquatic biota in China.

Keywords: Cu; aquatic quality criteria; assessment factor method; toxicity percentile rank method; species sensitivity distribution method

水质基准是制定水质标准的重要科学依据,在环境保护方面发挥着重要作用。水质基准是环保部门制定水质标准、评价水质和进行水质管理不可或缺的科学依据和理论基础^[1-2]。水生生物基准是指水环境中的污染物对水生生物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^[3]。不同的生态系统有不同的生物区系,对一个生物区系无害的毒物浓度也许会对其他区系的生物产生不可逆转的毒性效应^[4-5]。因此,水生生物基准具有明显的区域性^[6]。不同区域和国家的水生生物区系存在一定的差异,同一污染物的针对不同保护对象的基准值也存在差异^[7]。

铜是生命体必需的微量元素,同时也是水体中重金属污染的主要元素之一,水体中的铜主要来自大气沉降、农业径流、为控制藻类水华而使用的硫酸铜以及含铜工业废水的直接排放。通常情况下,铜对水生生物的毒性大于它对人类和其他陆生生物的毒性,尤其对水蚤类的生物毒性更大^[8]。鉴于铜对水生生物的毒性,许多国家颁布的渔业用水标准都严于人体健康标准,如我国颁布的铜的地表水环境质量标准中Ⅰ类水质铜的标准为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,Ⅱ类水质铜的标准为 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[9];而渔业用水标准为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[10]。目前,关于铜的毒性及毒理效应,已有一些较为系统的研究,但关于我国铜的淡水水生生物基准方面的研究还未见报道,这也使我国铜的水质标准的制定缺乏可靠的科学依据。基于此,本研究结合我国生物区系的特点,选取我国淡水水体中的代表物种,应用国际上普遍采用的3种基准推导方法分别对铜的水生生物水质基准进行研究,进而比较不同方法之间的差异性和适用性,从而最终得出适用于我国淡水水体的铜的水质基准值。

1 研究方法(Methodology)

1.1 水质基准推导方法

确定水质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,即如何定值的问题。目前,许多国家和地区都已开展了水生生物基准的研究工作,包括欧盟、美国、加拿大、荷兰、澳大利亚和新西兰等^[11-14]。目前国际上普遍采用的方法有3种,即评价

因子法、毒性百分数排序法和物种敏感度分布法^[3,15-16]。综合来讲,3种方法推导水质基准的过程相似,大致可分为文献调研、数据收集和筛选以及基准值的计算共3个步骤^[17-18]。

1.2 数据收集和筛选方法

根据我国淡水水生生物区系代表物种的选取原则,通过文献调研和数据库查找,获得了铜对代表物种大量的毒理效应数据。数据具体筛选要求如下:(1)毒性实验要采用我国的标准方法,如大型蚤和淡水鱼的标准方法等^[19-20];(2)实验中必须设置对照实验,对照组和实验组的实验用水、理化条件、实验步骤和实验生物应完全相同;(3)在实验开始和结束时必须测定实验物质的浓度,实测浓度与名义浓度的相对标准偏差要小于20%;(4)实验过程中应严格控制各个理化参数,包括温度、溶解氧和颗粒物含量等;(5)不能使用以蒸馏水或去离子水作为实验用水的实验所得出的数据;(6)使用同一受试物种所做的急性(或慢性)毒性实验,如果得出的急性(或慢性)值相差10倍以上,则需要将边界外的值剔除,如果无法确定哪个值是边界外值,则该物种的所有数据都不应该用于推导基准;(7)受试物种需要在实验室进行成功驯化养殖,便于进行实验室毒性实验;(8)在选取测试终点时,动物急性毒性测试终点主要包括 LC_{50} 和 EC_{50} ,其中 LC_{50} 是指半数致死浓度, EC_{50} 是指半数效应浓度,“效应”主要包括动物的运动抑制效应、生长抑制效应、呼吸抑制以及物种体色变化等中毒症状;动物慢性毒性测试终点为测试终点为无观察效应浓度(no observed effect concentration, NOEC)和最低观察效应浓度(lowest observed effect concentration, LOEC),此处的“效应”与急性毒性的“效应”类似;植物毒性针对不同受试物种,要求不同,当受试物种为藻类时,毒性效应终点应以 96 h-LC_{50} 或 96 h-EC_{50} 表示,即 96 h 半数致死浓度或 96 h 半数效应浓度,主要是生长抑制效应;当受试物种为水生维管束植物时,应采用慢性毒性实验,毒性终点为 NOEC、LOEC、 LC_{50} 和 EC_{50} ,其效应也主要是生长抑制效应。

我国淡水生态系统物种存在多样性,故根据所获得的毒性数据的分布以及生物的营养级水平,总

体上将水生动物分为脊椎动物和无脊椎动物两大类,又进一步将脊椎动物的分类具体至脊索动物门;无脊椎动物进一步细分为节肢动物门、刺胞动物门、软体动物门和轮虫动物门;水生植物主要包括绿藻门和蓝藻门。因基准推导的需要,又进一步将物种所属的科、属等进行归纳。按照数据筛选要求,共有21个物种的急性毒性数据满足制定基准值的要求,它们隶属于4门11科15属;4个物种的慢性毒性

数据符合推导基准的要求,隶属于2门2科4属;3个物种的植物毒性数据符合推导基准的要求,隶属于1门3科3属(表1~表3)。需要说明的是,所选物种既包括我国本土生物,如中华蟾蜍、鲫鱼和鲤鱼等,也包括引进的外国物种,这些物种已经在我国广泛繁殖,并且分布广泛,亦可代表我国淡水生态学特征,如日本林蛙、日本沼虾和虹鳟等。

表1 铜对淡水动物的急性毒性

Table 1 Acute toxicity of Cu to freshwater animals

淡水动物	门	科	属	物种	LC ₅₀ 或EC ₅₀ /(mg·L ⁻¹)	SMAV /(mg·L ⁻¹)	GMAV /(mg·L ⁻¹)	参考 文献
脊椎动物	脊索动物门	慈鲷科	石斑鱼属	石斑鱼(<i>Cichlasoma managuense</i>)	0.978	0.978	0.978	[21]
脊椎动物	脊索动物门	蟾蜍科	蟾蜍属	中华蟾蜍(<i>Bufo Bufo gargarizans</i>)	0.862	0.475	0.723	[22]
脊椎动物	脊索动物门	蟾蜍科	蟾蜍属	中华蟾蜍(<i>Bufo Bufo gargarizans</i>)	0.262			[23]
脊椎动物	脊索动物门	蟾蜍科	蟾蜍属	绿蟾蜍(<i>Bufo viridis</i>)	1.10	1.10		[24]
脊椎动物	脊索动物门	鲤科	四须鲃属	中华倒刺鲃(<i>Spinibarbus sinensis</i>)	0.534	0.534	0.534	[25]
脊椎动物	脊索动物门	鲤科	鳊属	鳊鱼(<i>Aristichthys nobilis</i>)	0.320	0.247	0.247	[26]
脊椎动物	脊索动物门	鲤科	鳊属	鳊鱼(<i>Aristichthys nobilis</i>)	0.470			[26]
脊椎动物	脊索动物门	鲤科	鳊属	鳊鱼(<i>Aristichthys nobilis</i>)	0.100			[26]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.260	0.236	0.236	[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.280			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.270			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.290			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.150			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.200			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.220			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.470			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.240			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.170			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.130			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.340			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.220			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.240			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.280			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.240			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.170			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.110			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.200			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.230			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.210			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.320			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.280			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.330			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲑科	鲑属	虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0.290			[27]
脊椎动物	脊索动物门	鲤科	鲤属	彩鲤(<i>Cyprinus carpio var. color</i>)	0.080	0.080	0.177	[28]
脊椎动物	脊索动物门	鲤科	鲤属	鲤鱼(<i>Cyprinus carpio</i>)	0.770	0.392		[29]
脊椎动物	脊索动物门	鲤科	鲤属	鲤鱼(<i>Cyprinus carpio</i>)	0.200			[30]
脊椎动物	脊索动物门	蛙科	蛙属	黑斑蛙(<i>Rana nigromaculata</i>)	0.206	0.156	0.139	[31]
脊椎动物	脊索动物门	蛙科	蛙属	黑斑蛙(<i>Rana nigromaculata</i>)	0.100			[31]

续表 1

淡水动物	门	科	属	物种	LC ₅₀ 或 EC ₅₀	SMAV	GMAV	参考 文献
					/(mg·L ⁻¹)	/(mg·L ⁻¹)	/(mg·L ⁻¹)	
脊椎动物	脊索动物门	蛙科	蛙属	黑斑蛙(<i>Rana nigromaculata</i>)	0.206			[31]
脊椎动物	脊索动物门	蛙科	蛙属	黑斑蛙(<i>Rana nigromaculata</i>)	0.140			[31]
脊椎动物	脊索动物门	蛙科	蛙属	黑斑蛙(<i>Rana nigromaculata</i>)	0.206			[31]
脊椎动物	脊索动物门	蛙科	蛙属	黑斑蛙(<i>Rana nigromaculata</i>)	0.180			[31]
脊椎动物	脊索动物门	蛙科	蛙属	黑斑蛙(<i>Rana nigromaculata</i>)	0.100			[31]
脊椎动物	脊索动物门	蛙科	蛙属	泽蛙(<i>Rana limnocharis</i>)	0.430	0.225		[32]
脊椎动物	脊索动物门	蛙科	蛙属	泽蛙(<i>Rana limnocharis</i>)	0.118			[33]
脊椎动物	脊索动物门	蛙科	蛙属	日本林蛙(<i>Rana japonica</i>)	0.101	0.102		[34]
脊椎动物	脊索动物门	蛙科	蛙属	中国林蛙(<i>Rana chensinensis</i>)	0.0380	0.105		[35]
脊椎动物	脊索动物门	鲇科	泥鳅属	泥鳅(<i>Misgurnus anguillicaudatus</i>)	0.0480	0.0480	0.0480	[36]
脊椎动物	脊索动物门	鲤科	唐鱼属	唐鱼(<i>Tanichthys albonubes</i>)	0.0390	0.0390	0.0390	[37]
脊椎动物	脊索动物门	鳉科	鳉鱼属	鳉鱼(<i>Aphyosemion lamberti</i>)	0.0690	0.0690	0.0690	[38]
脊椎动物	脊索动物门	鲤科	鲫属	鲫鱼(<i>Carassius auratus</i>)	0.0900	0.0900	0.0900	[39]
无脊椎动物	节肢动物门	溪蟹科	华溪蟹属	华溪蟹(<i>Sinopotam henanense</i>)	28.6	28.6	28.6	[40]
无脊椎动物	节肢动物门	长臂虾科	沼虾属	罗氏沼虾(<i>Macrobrachium rosenbergii</i>)	0.0970	0.191	0.244	[41]
无脊椎动物	节肢动物门	长臂虾科	沼虾属	罗氏沼虾(<i>Macrobrachium rosenbergii</i>)	0.155			[42]
无脊椎动物	节肢动物门	长臂虾科	沼虾属	罗氏沼虾(<i>Macrobrachium rosenbergii</i>)	0.462			[43]
无脊椎动物	节肢动物门	长臂虾科	沼虾属	日本沼虾(<i>Macrobrachium nipponense</i>)	0.362	0.311		[44]
无脊椎动物	节肢动物门	长臂虾科	沼虾属	日本沼虾(<i>Macrobrachium nipponense</i>)	0.268			[45]
无脊椎动物	刺胞动物门	水螅科	水螅属	水螅(<i>Hydra pseudoligactis</i>)	0.0370	0.0770	0.0770	[46]
无脊椎动物	刺胞动物门	水螅科	水螅属	水螅(<i>Hydra pseudoligactis</i>)	0.160			[47]
无脊椎动物	软体动物门	珠蚌科	无齿蚌属	舟形无齿蚌(<i>Anodonta Euscaphys</i>)	0.0200	0.0200	0.0200	[48]

注: SMAV 为种平均急性值; GMAV 为属平均急性值。

表 2 铜对淡水动物的慢性毒性

Table 2 Chronic toxicity of Cu to freshwater animals

淡水动物	门	科	属	物种	NOEC	LOEC	慢性毒性值	SMCV	GMCV	参考 文献
					/(mg·L ⁻¹)					
无脊椎动物	软体动物门	蚌科	蚌属	河蚌(<i>Corbicula fluminea</i>)	0.100	0.200	0.141	0.141	0.141	[49]
脊椎动物	脊索动物门	花鱗科	剑尾鱼属	红剑鱼(<i>Xiphophorus helleri</i>)	0.0100	0.0200	0.0140	0.0140	0.0140	[50]
脊椎动物	脊索动物门	花鱗科	花鱗属	孔雀鱼(<i>Lebistes reticulatus</i>)	0.0100	0.0200	0.0140	0.0140	0.0140	[50]
脊椎动物	脊索动物门	花鱗科	食蚊鱼属	食蚊鱼(<i>Gambusia affinis</i>)	0.0100	0.0200	0.0140	0.0140	0.0140	[50]

注: NOEC 为无观察效应浓度; LOEC 为最低观察效应浓度; SMCV 为种平均慢性值; GMCV 为属平均慢性值。

表 3 铜对淡水植物的毒性

Table 3 Toxicity of Cu to freshwater plants

门	科	属	物种	测试	毒性值	种平均毒性值	参考 文献
				时间/h	/(mg·L ⁻¹)	/(mg·L ⁻¹)	
绿藻门	小球藻科	小球藻属	蛋白核小球藻(<i>Chlorella pyrenoidosa</i>)	96	0.0670	0.0670	[51]
绿藻门	小球藻科	小球藻属	蛋白核小球藻(<i>Chlorella pyrenoidosa</i>)	96	0.0670		[52]
绿藻门	鼓藻科	月形藻属	月形藻(<i>Closterium lunula</i>)	96	0.200	0.201	[53]
绿藻门	鼓藻科	月形藻属	月形藻(<i>Closterium lunula</i>)	96	0.202		[52]
绿藻门	栅藻科	栅藻属	斜生栅藻(<i>Scenedesmus obliquus</i>)	96	0.0500	0.0500	[52]

2 结果与分析(Results and analysis)

2.1 评价因子法

评价因子法可使用慢性毒性实验中最敏感生物的 LOEC 来推导基准,也可使用急性毒性实验中最敏感生物的 LC_{50} 或 EC_{50} 来推导基准。不同国家选用的值也不同:澳大利亚在高可靠性触发值、中度可靠性触发值和低可靠性触发值中选择 1 个值来表示基准,选择的优先顺序为:高可靠性触发值 > 中度可靠性触发值 > 低可靠性触发值;加拿大以完整基准值或临时基准值来表示基准,其优先顺序为:完整基准 > 临时基准^[15, 54-55]。本研究根据实验数据的不同,将推导方法归纳为如下两种:(1)使用慢性毒性实验结果来推导基准,使用最敏感生物的 LOEC 乘以 1 个评价因子来获得基准值(本研究选择 0.1 为评价因子),选择 0.1 为评价因子是考虑了待测物质对不同物种的敏感性差异、实验室条件和野外情况的不同,以及实验终点的不同^[56-57];(2)使用急性毒性实验结果来推导基准,可以根据是否能够获得该物质的急慢性比率分为两种情况:当可以获得该物质的急慢性比率时,用最敏感物种的 LC_{50} 或 EC_{50} 除以适当的急慢性比率来获得基准值;当无法获得该物质的急慢性比率时,用最敏感物种的 LC_{50} 或 EC_{50} 乘以 1 个统一的评价因子来推导基准值。加拿大环境委员会规定,非持久性污染物的评价因子为 0.05,持久性污染物的评价因子为 0.01^[15]。我国也有学者总结了评价因子的选取法则^[58]。对于易分解、低残留的污染物,评价因子的取值范围一般为 0.05~0.1,对于稳定的、易在鱼类等水生生物体内富集的污染物,评价因子的取值范围为 0.01~0.05。尽管这些评价因子已经过经验的检验和支持,但也有一些实验表明这些评价因子可能对某些污染物并不适用^[59-60]。

根据获得的毒性数据,当使用慢性毒性实验结果来推导基准时,在满足基准推导要求的慢性毒性数据中,红剑鱼、食蚊鱼和孔雀鱼为最敏感生物(表 2),其 LOEC 均为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,使用慢性毒性值推导基准时,评价因子通常采用 0.1,因此铜的水环境连续浓度 = $\text{LOEC} \times 0.1 = 2.00 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;当使用急性毒性实验结果来推导基准时,通过比较发现,在所有物种中,对铜最敏感的生物是舟形无齿蚌(表 1),其 LC_{50} 值为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,由于本研究未获得铜对同一物种的急性和慢性毒性数据,因此无法计算出铜的急慢性比率,只能以最敏感生物的毒性数据乘以适当的评价因子来获得铜的基准值。根据评价因

子选取原则,本研究拟采用 0.05 作为铜的评价因子,得出铜的水环境连续浓度 = $\text{LC}_{50} \times 0.05 = 1.00 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

可见,当采用评价因子法推导铜的淡水生物基准值时,使用最敏感生物的慢性毒性值和相应的评价因子得出的基准值为 $2.00 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;使用最敏感生物的急性毒性值和相应的评价因子得出的基准值为 $1.00 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将这两个值和铜的毒性数据比较发现,这两个值都可以保护所有的水生生物,而 $1.00 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 对水生生物存在“过保护”现象,因此采用 $2.00 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为该方法得出的铜的淡水生物基准值。

2.2 毒性百分数排序法

按照毒性百分数排序法推导基准的要求,首先要计算最终急性值。最终急性值是以动物急性毒性数据为依据计算得出的。从物质的毒理学性质可知,有些重金属对水生动物的毒性通常会受到水体的水质特征(如 pH、温度和硬度等)的影响^[61],因此,在推导某种物质的最终急性值前,首先确定该物质对水生动物的毒性是否与水体的水质特征有关,当最终急性值与水质特征无关时,可以按照以下方法推导:

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

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

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

$$FAV = e^A \quad (4)$$

其中, S 、 L 、 A 为计算过程中采用的符号,没有特殊含义; FAV 为最终急性值, $GMAV$ 为属平均急性值, P 为累积概率。

当最终急性值和水质特征有关时,按照公式(5)推导水质基准值:

$$FAV = e^{(V[\ln(\text{水质特征值})] + \ln A - V[\ln Z])} \quad (5)$$

式中, V 为急性值的斜率,无量纲, A 为选定的水质特征值下的 FAV , Z 为选定的水质特征值。

最终慢性值(FCV)的计算方法和最终急性值类似,一种方法是通过公式(1)~(4)推导,这种方法要求收集的毒性数据的种属覆盖一定范围,往往很难实现;另一种方法是用最终急慢性比率(final acute chronic ratio, FACR)法,公式为 $FCV = FAV / FACR$ 。

关于最终植物值的推导,目前还没有形成一套系统的方法。仅是选择以 1 种重要的水生植物为对象所做的实验(通常是藻类的 96 h 实验或水生维管

束植物的慢性实验)得出的结果中最小值作为最终植物值。计算公式如下:

$$FRV = MPTC / BCF \quad (6)$$

其中 FRV 为最终植物值, $MPTC$ 为最大允许组织浓度, BCF 为生物富集因子。

铜的生物可利用性不仅受到有机质的影响,还受到 pH 和硬度等多种因素的影响^[8, 62], 从本研究所参考的原文献来看,部分毒性测试实验并没有明确列出水质特征的参数(如硬度),仅用剩余部分的数据无法建立铜的毒性和水质特征的相关关系,所以在基准推导时暂时没有考虑水质特征的影响。在计算最终急性值时,首先计算筛选出的 21 个物种的属平均浓度(表 1),然后将属平均浓度从高到低排列,并且给其分配等级 R ,最小值的等级为 1,最大值的等级为 15;计算各个属平均浓度的累积概率;选择 4 个累积概率接近 0.05 的属平均急性值,用 4 个属的毒性数据计算最终急性值,运用公式(1)~(4)得出最终急性值为 $18.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所以,铜的基准最大浓度(criteria maximum concentration, CMC)为最终急性值的 1/2,即 $9.10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

最终慢性值的计算以最终急性值除以 FACR 来获得,前面已经计算出铜的最终急性值为 $18.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,由于本研究没有同时获得同种生物的急性和慢性毒性值,因此无法计算出铜的 FACR,所以这里采用美国环保局推荐的值作为铜的 FACR^[62],将这两个值代入公式 $FCV = FAV / FACR$ 中,得出铜的最终慢性值为 $5.63 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

最终植物值等于藻类 96 h 实验结果或水生维管束植物慢性实验结果中的最小值,在所有的毒性数据中,铜对斜生栅藻的 96 h- EC_{50} 最小,其值为 $0.05 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此,铜的最终植物值为 $50.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

根据国家质量监督检验检疫局颁布的标准^[63],可知铜在可食用水产品中的限值为 $50 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,由文献数据获得铜的最大生物富集因子为 1 741.6 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[64],将这两个值代入公式(6)中,得出铜的最终残留值为 $28.7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在铜的最终慢性值、最终植物值和最终残留值中,最终慢性值最小,所以铜的基准连续浓度(criteria continuous concentration, CCC)为 $5.63 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 物种敏感度分布法

物种敏感度分布法是利用已知的毒性数据来拟合物种的敏感度分布曲线,进而外推获得基准值,所以模型的选择对于物种敏感度分布法是至关重要

的。不同国家和地区采用不同的值来表示基准,欧盟采用 NOEC 来拟合物种敏感度分布曲线^[65],得出的基准值以 HC_x 表示;加拿大分别采用急性和慢性毒性数据来拟合物种敏感度分布曲线^[66];澳大利亚和新西兰首选慢性毒性数据拟合物种敏感度分布曲线,得出的值为高可靠性触发值^[54]。本研究采用急性和慢性毒性数据分别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(short term hazardous concentration, STHC_x)和长期危险浓度(long term hazardous concentration, LTHC_x)来表示,分别对急性和慢性物种敏感度分布曲线上累积概率为 $x\%$ 时的毒性值。一般欧美各国都将 x 取为 5,所以 STHC_5 和 LTHC_5 指的是影响不超过 5% 的物种,即保护 95% 以上的物种对应的急性浓度和慢性浓度^[67]。

在推导铜对淡水水生生物的短期危险浓度时首先对满足基准推导要求的 23 个物种的种平均急性值取对数后进行正态分布检验,结果发现其符合正态分布。以各个物种的种平均急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,利用不同的模型拟合铜的急性物种敏感度分布曲线,发现采用 Sigmoid 模型得出的基准值准确度较高(图 1)。模型拟合公式为:

$$y = y_0 = \frac{a}{1 + e^{-\frac{x-x_0}{b}}} \quad (7)$$

其中 y 为毒性数据的累积概率, x 为种平均急性值的对数值, y_0 、 x_0 、 a 和 b 为公式自带参数,无实际意义。

由模型计算出的保护 95% 以上物种时对应的 STHC_5 为 $30.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

共有 4 种淡水动物的慢性毒性数据符合推导基准的要求,没有获得铜对淡水植物的慢性毒性数据,这些数据不足以拟合铜的慢性物种敏感度分布曲线。由于物质的急性毒性值和慢性毒性值可以通过 FACR 进行相互转化,因此,本研究拟采用铜的短期危险浓度和 FACR 来计算其长期危险浓度。这里同样采用美国环保局在推导铜的淡水生物基准时所用的 FACR 来计算铜的水质基准^[62]: $\text{LTHC}_5 = \text{STHC}_5 / \text{FACR} = 9.44 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3 讨论 (Discussion)

利用评价因子法、毒性百分数排序法和物种敏感度分布法分别计算了铜的淡水生物基准值。结果发现 3 种方法推导出的基准值存在一定的差异(表

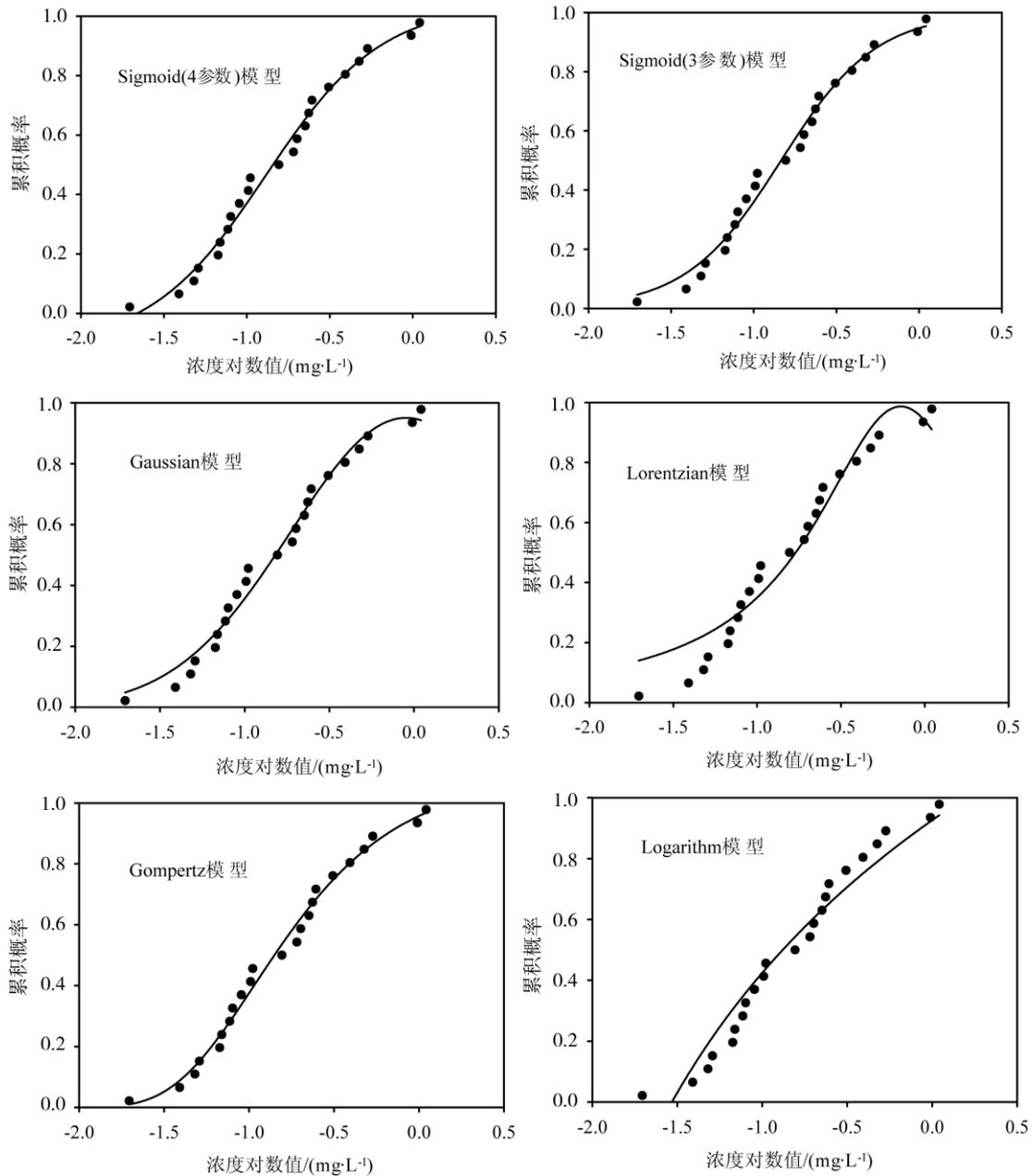


图1 模型拟合的铜的急性物种敏感度分布曲线

Fig. 1 Simulation of species sensitivity distribution curves for freshwater life exposed to Cu

4)。STHC₅和CMC在一个数量级上,STHC₅大约是CMC的3倍;水环境连续浓度、LTHC₅和CCC也在一个数量级范围之内,其中最大值约为最小值的5倍。评价因子法得出的基准值是单值,而且仅仅是依靠最敏感物种的毒性值得出的,具有不确定性;物种敏感度分布法和毒性百分数排序法得出的基准值是双值,且基准慢性值(或长期危险浓度)均是基于ACR(急慢性比率)或FACR得出的。由于本研究没有同时获得同种生物的急性和慢性毒性值,因此

只能参考美国环保局推导铜基准的ACR来进行计算。笔者之前的研究也表明,用北美物种计算出的ACR和用本地物种得出的ACR差距不大^[68-69],因此本研究认为借鉴美国环保局推导铜基准的ACR,也是有一定科学依据的。物种敏感度分布法和毒性百分数排序法都是基于所有物种的毒性数据得出的结论,数据更具统计学意义,但毒性百分数排序法在计算基准时,仅仅采用了最敏感的4个属来获得铜的基准值,在数据整理上不能涵盖所有毒性数据的分布

特征;而物种敏感度分布法是通过模型拟合毒性数据的分布规律,选择最佳拟合模型外推得到铜的基准值,更能体现毒性数据总体分布特征。同时,将本研究最终得到的铜基准值与文献获得的毒性数据进行比较,发现毒性百分数排序法得出的基准值(尤其是急性基准值)偏小,在一定程度上存在着对水生生物的“过保护”问题。因此,综合比较分析后,推荐采用物种敏感度分布法得出的基准值作为铜的淡水生物基准,得出铜的短期浓度极限值和长期浓度极限值分别为 30.0 和 9.44 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

将本研究得出的铜的淡水生物基准与美国、加拿大和澳大利亚颁布的相应的基准值以及我国颁布的一些水质标准进行比较^[15,54,70](表4),结果发现:我国和加拿大在用评价因子法推导基准时得出的结

果极为接近;低于美国采用毒性百分数排序法得出的基准值,是因为两国的水生生物区系不同,如在计算最终急性值时,美国采用的4个属为钩虾属、网纹蚤属、水蚤属和叶唇鱼属;而本研究采用的4个属为鳟鱼属、泥鳅属、唐鱼属和无齿蚌属,不同物种对铜的敏感性存在差异,所以在推导基准值时选用的敏感物种也不同;与澳大利亚的基准值比较发现,澳大利亚采用物种敏感度分布法得出的高可靠性触发值为 1.40 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而本研究得出的长期浓度限值为 9.44 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,存在差异的原因也是与生物区系和推导方法有关,如本研究的长期浓度限值是采用短期浓度限值除以急性慢性比率所得,而澳大利亚是采用 Burr 模型拟合所得。

表4 铜的淡水生物基准与水质标准的对比

Table 4 Comparison between freshwater aquatic criteria and standards for Cu

基准值来源	推导方法	铜的淡水生物基准/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		地表水环境质量标准/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)					渔业水质标准/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
		短期浓度限值	长期浓度限值	I类	II类	III类	IV类	V类	
本研究	评价因子法	2.00(水环境连续浓度)							
本研究	毒性百分数排序法	9.10(CMC)	5.63(CCC)						
本研究	物种敏感度分布法	30.0(STHC ₅)	9.44(LTHC ₅)						
美国	毒性百分数排序法	12.0	9.00	10	1 000	1 000	1 000	1 000	10
加拿大	评价因子法		2~4						
澳大利亚	物种敏感度分布法		1.40						

注: STHC₅为短期危害浓度; LTHC₅为长期危害浓度; CMC 为基准最大浓度; CCC 为基准连续浓度。

将本研究推导出的铜的水生生物基准和铜的渔业水质标准相比,发现铜的水质基准值与渔业水质标准在同一个数量级范围。比如用毒性百分数排序法推导出的铜的短期浓度值为 9.10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,与渔业标准值(10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)接近,而铜的长期浓度限值为 5.63 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,低于渔业标准值。所以铜的渔业水质标准可以保护水生生物不受铜的急性毒害作用,却不能保护水生生物不受铜的慢性毒害作用。将铜的水生生物基准和它的 I、II、III类地表水环境质量标准以及渔业水质标准进行比较,发现铜 I 的类地表水环境质量标准与铜的水质基准在同一个数量级,而 II、III类水体的地表水环境质量标准均远远高于任何一种方法得出的短期浓度限值和长期浓度限值。由于基准值通常以短期浓度限值(或急性基准

值)和长期浓度限值(或慢性基准值)来表示,水质标准的制定通常又需参考水质基准,而我国现行的水质标准通常只表示为单值,因此建议相关部门在制定水质标准时,可以考虑分别制定短期标准和长期标准,从而满足环境保护领域的应急管理和长效管理的不同需要。

美国环保局已经多次颁布了污染物的水质基准文件^[70-73]。2007年新修订的铜的水质基准中,已经开始使用生物配体模型(biotic ligand model, BLM)来推导铜的水质基准^[74],该模型考虑了各种水质参数以及不同形态铜的生物有效性对水生生物毒性的影响。本研究搜集的我国本地物种的毒性数据中,只有少数学者在实验过程中报道了硬度等水质参数的影响,无法建立起统一的毒性数据与水质参数的

相关关系,因此只能通过毒性数据来进行基准研究,而实际水环境中,生物毒性是受很多因素影响的。因此在今后铜的毒性研究工作中,应该重点考虑环境因素的影响,从而更准确地预测铜对水生生物的毒性,为我国铜基准的建立提供更为充分的数据支持。

参考文献:

- [1] 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
- Meng W, Zhang Y, Zheng B H. The quality criteria, standards of water environment and the water pollutant control strategy on watershed [J]. Research of Environmental Sciences, 2006, 19(3): 1-6 (in Chinese)
- [2] 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
- Wu F C, Meng W, Song Y H, et al. Research progress in lake water quality criteria in China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(12): 2385-2393 (in Chinese)
- [3] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Guidelines for Deriving Numerical National Aquatic Life Criteria for Protection of Aquatic Organisms and Their Uses [R]. Washington DC: Office of Research and Development, 1985
- [4] 雷炳莉,金小伟,黄圣彪,等. 太湖流域三种氯酚类化合物水质基准的探讨[J]. 生态毒理学报,2009,1(4): 40-49
- Lei B L, Jin X W, Huang S B, et al. Discussion of quality criteria for three chlorophenols in Taihu Lake [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009, 1(4): 40-49 (in Chinese)
- [5] Maltby L, Blake N, Brock T C M, et al. Insecticide species sensitivity distribution: Importance of test species selection and relevance to aquatic ecosystems [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005, 24(2): 379-388
- [6] Wu F C, Meng W, Zhao X L, et al. China embarking on development of its own national water quality criteria system [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(21): 7792-7793
- [7] 孟伟,吴丰昌. 水质基准理论与方法导论[M]. 北京: 科学出版社,2010: 1-4
- [8] 朱琳. 环境毒理学[M]. 北京: 高等教育出版社,2006: 57-69
- [9] 国家环境保护总局. GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社,2002
- [10] 农牧渔业部. GB 11607—1989 渔业水质标准[S]. 北京: 中国标准出版社,1989
- [11] 金小伟,雷炳莉,许宜平,等. 水生态基准方法学概述及建立我国水生态基准的探讨[J]. 生态毒理学报,2009,4(5): 609-616
- 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 (in Chinese)
- [12] 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
- Cao Y J, Wu F C. Establishment of water quality criteria for cadmium in freshwater [J]. Journal of Anhui Agricultural sciences. 2010, 38(3): 1378-1380 (in Chinese)
- [13] Aldenberg T, Slob W. Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1993, 25(1): 48-63
- [14] van Straalen N M, Denneman C A J. Ecotoxicological evaluation of soil quality criteria [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1989, 18(3): 241-251
- [15] Canadian Council of Ministers of the Environment. Protocol for the Derivation of Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life [R]. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999
- [16] 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
- [17] 吴丰昌,孟伟,曹宇静,等. 铜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 Science, 2011, 24(2): 172-184 (in Chinese)
- [18] 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
- Wu F C, Meng W, Zhang R Q, et al. Aquatic life water quality criteria for nitrobenzene in freshwater [J]. Research of Environmental Science, 2011, 24(1): 1-10 (in Chinese)
- [19] 国家环境保护总局. GB 13267—1991. 水质物质对淡水鱼(斑马鱼)急性毒性测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社,1991
- [20] 国家环境保护总局. GB 13266—1991. 水质物质对蚤类(大型蚤)急性毒性测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社,1991
- [21] 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

- He B, Chen X J, Li M J. The acute toxicity of Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} to larval of *Cichlasoma managuense* [J]. Journal of Aquaculture, 2006, 27(2): 1-3 (in Chinese)
- [22] 卢祥云, 张燕萍, 吴海东, 等. 汞离子和铜离子对中华大蟾蜍蝌蚪联合毒性研究[J]. 四川动物, 2006, 25(2): 379-381
- Lu X Y, Zhang Y P, Wu H D, et al. Study on joint toxicity of mercury ion and copper ion to *Bufo gargarizans* tadpole [J]. Sichuan Journal of Zoology, 2006, 25(2): 379-381 (in Chinese)
- [23] 杨再福. 铜(Cu^{2+})对中华大蟾蜍蝌蚪的毒性试验[J]. 环境保护科学, 2000, 101(26): 37-38
- Yang Z F. Study on toxicity of copper to tadpoles of toad [J]. Environmental Protection Science, 2000, 101(26): 37-38 (in Chinese)
- [24] 王爱民. 四种重金属对绿蟾蜍蝌蚪和急性毒性研究[J]. 新疆大学学报, 1990, 7(1): 60-64
- Wang A M. Acute toxicity of 4 heavy metals on the tadpoles of *Bufo viridis* Laurenti [J]. Journal of Xinjiang University, 1990, 7(1): 60-64 (in Chinese)
- [25] 何志强. 重金属(铜、锌和汞)对中华倒刺鲃生物效应的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2008: 13-14
- He Z Q. Bio-toxicity effect studies on heavy metals (copper, zinc and mercury) in *Spinibarbus sinensis* [D]. Chongqing: Southwest University, 2008: 13-14 (in Chinese)
- [26] 叶素兰, 余治平. Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 对鱖胚胎和仔鱼的急性致毒效应[J]. 水产科学, 2009, 28(5): 263-267
- Ye S L, Yu Z P. Acute toxicity of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{6+} to embryos and larvae of Bighead Carp *Aristichthys nobilis* [J]. Fisheries Science, 2009, 28(5): 263-267 (in Chinese)
- [27] 吕怡兵, 李国刚, 宫正宇, 等. 应用BLM模型预测我国主要河流中的Cu的生物毒性[J]. 环境科学学报, 2006, 26(12): 2080-2085
- Lv Y B, Li G Q, Gong Z Y, et al. To predict copper toxicity in China 5 main rivers by using biotic ligand model (BLM) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(12): 2080-2085 (in Chinese)
- [28] 刘晓旭, 施蔡雷, 贾秀英. Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 对瓯江彩鲤(*C. carpio* var. color)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
- Liu X X, Shi C L, Jia X Y. Acute toxicity of Cu^{2+} and Cd^{2+} on *C. carpio* var. color [J]. Journal of Hangzhou Normal University: Natural Science Edition, 2009, 8(4): 304-307 (in Chinese)
- [29] 王利, 汪开毓. 铜离子对鲤鱼的急性毒性研究[J]. 淡水渔业, 2004, 34(1): 21-22
- [30] 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
- Zhou H M, Wu Z Q, Yuan L Y, et al. Toxicity and accumulation of three heavy metals in larval carps [J]. Journal of Nanchang University: Natural Science, 2005, 29(3): 292-295 (in Chinese)
- [31] 黄斌, 李杰, 刘新洁. 铜对蝌蚪的急性毒性研究[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2005, 18(4): 407-409
- Huang B, Li J, Liu X J. Acute toxicity of Cu to tadpole [J]. Journal of Xinyang Normal University: Natural Science Edition, 2005, 18(4): 407-409 (in Chinese)
- [32] 贾秀英, 董爱华, 杨亚琴. 铜、锌和三唑磷对泽蛙蝌蚪的毒性研究[J]. 环境科学研究, 2005, 18(5): 26-29, 48
- Jia X Y, Dong A H, Yang Y Q. Acute and joint toxicities of copper, zinc and triazophos to *Rana limnocharis* Boie Tadpole [J]. Research of Environmental Sciences, 2005, 18(5): 26-29, 48 (in Chinese)
- [33] 杨再福. 铜和镉对蝌蚪的联合毒性[J]. 上海环境科学, 2001, 20(9): 420-421
- Yang Z F. Study on synergetic toxicity of copper and cadmium to tadpole [J]. Shanghai Environmental Sciences, 2001, 20(9): 420-421 (in Chinese)
- [34] 姚丹, 万琳燕, 狄宝荣, 等. Cu^{2+} 对日本林蛙蝌蚪的急性毒性研究[J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 2004, 20(4): 117-120 (in Chinese)
- Yao D, Wan L Y, Di B R, et al. Acute toxicity of Cu^{2+} to *Rana japonica* tadpoles [J]. Journal of Fujian Normal University: Natural Science Edition, 2004, 20(4): 117-120 (in Chinese)
- [35] 石戈, 王健鑫, 武佳, 等. Cu^{2+} 和 Cr^{6+} 对中国林蛙蝌蚪的急性毒性[J]. 东北师大学报: 自然科学版, 2007, 39(2): 116-121
- Shi G, Wang J X, Wu J, et al. Acute toxicity of Cu^{2+} and Cr^{6+} to *Rana chensinensis* tadpoles [J]. Journal of Northeast Normal University: Natural Science Edition, 2007, 39(2): 116-121 (in Chinese)
- [36] 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
- Gao X L, Qi F S, Luo H Y, et al. Acute toxicity and joint toxicity of Cu, Hg and Cr to loach [J]. Water Fishery, 2003, 23(2): 63-64 (in Chinese)
- [37] 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
- Wang R L, Ma G Z, Fang Z Q. Safety assessment and acute toxicity of copper, cadmium and zinc to white cloud mountain minnow *Tanichthys albonubes* [J]. Fisheries Science, 2006, 25(3): 117-120 (in Chinese)

- [38] 徐丽丽. 重金属铜对鲮鱼的急性毒性试验[J]. 生物医学技术, 2007(4): 104-105
- [39] 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
Yang L H. Biototoxicity studies on heavy metals (cadmium , copper , zinc and chromium) in crucian carp [D]. Guangzhou: South China Normal University, 2003: 27-33 (in Chinese)
- [40] 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
Mi J J, Yuan H, Wang L. Study on the acute toxic effects of Cu, Cd, Cr and Pb on *Sinopotamon henanense* [J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2008, 36(17): 7273-7274 (in Chinese)
- [41] 戴习林, 臧维林, 杨鸿山, 等. Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 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
Dai X L, Zang W L, Yang H S, et al. The toxic effects of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} on giant freshwater prawn juvenile [J]. Journal of Shanghai Fisheries University, 2001, 10(4): 298-300 (in Chinese)
- [42] 王浚. 养虾资料汇编[M]. 台湾: 牧文堂印刷有限公司, 1986: 543-548
- [43] 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
Jiang M, Zang W L, Yao Q Z, et al. The toxicity of four heavy metals on *Macrobrachium rosenbergii* postlarva [J]. Journal of Shanghai Fisheries University, 2002, 11(3): 203-207 (in Chinese)
- [44] 刘伟, 吴孝兵, 赵娟. 重金属 Cu^{2+} 对锦鲤和日本沼虾的急性毒性研究[J]. 资源开发与市场, 2008, 24(10): 868-870
Liu W, Wu X B, Zhao J. Study on acute toxicity of Cu^{2+} to crucian carp and Japan marsh shrimp [J]. Resource Development & Market, 2008, 24(10): 868-870 (in Chinese)
- [45] 邓道贵, 张桂凤, 耿雪侠. Cu^{2+} 对日本沼虾幼虾的急性致毒研究[J]. 淮北煤师院学报, 2002, 23(3): 36-38
Deng D G, Zhang G F, Geng X X. Acute toxicity of Cu^{2+} to the juvenile of *Macrobrachium nipponense* [J]. Journal of Huaibei Coal Industry Teachers College, 2002, 23(3): 36-38 (in Chinese)
- [46] 欧小兵, 李海云, 陈永煌, 等. 铜、镉对水螅的急性联合毒性作用[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(8): 584-588
Ou X B, Li H Y, Chen Y H, et al. Toxicity and toxic effects of heavy metals cadmium and copper on *Hydra* sp [J]. Environmental Pollution & Management, 2006, 28(8): 584-588 (in Chinese)
- [47] 陈娜, 郝家胜, 王莹, 等. 铜、铅、镉、锌、汞和银离子复合污染对水螅的急性毒性效应[J]. 生物学杂志, 2007, 24(3): 32-35
Chen N, Hao J S, Wang Y, et al. Single and binary-combined acute toxicity of heavy metal ion Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^{+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} to *Hydra* [J]. Journal of Biology, 2007, 24(3): 32-35 (in Chinese)
- [48] 邓道贵, 刘本丽, 何卫龙. Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 对舟形无齿蚌成熟钩介幼虫的毒害作用[J]. 淮北煤炭师范学院学报, 2005, 26(2): 48-50
Deng D G, Liu B L, He W L. Toxicity of Cu^{2+} and Zn^{2+} to mature glochidia of *Anodonta euscaphys* [J]. Journal of Huaibei Coal Industry Teachers College, 2005, 26(2): 48-50 (in Chinese)
- [49] 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
Zeng L X, Chen G Z, Wu H H. Toxicity effects of Cd and Cu on the respiration and excretion metabolism of Asian Clam [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(1): 175-178 (in Chinese)
- [50] 潘永全, 张云美, 韩志刚, 等. 红剑鱼、孔雀鱼、食蚊鱼亚慢性毒性试验[J]. 四川动物, 2007, 26(3): 674-677
Pan Y Q, Zhang Y M, Han Z G, et al. Subchronic toxicity test for *Xiphophorus helleri*, *Lebistes reticulatus* and *Gambusia affinis* [J]. Sichuan Journal of Zoology, 2007, 26(3): 674-677 (in Chinese)
- [51] 阎海, 王杏君, 林毅雄, 等. 铜、锌和锰抑制蛋白核小球藻生长的毒性效应[J]. 环境科学, 2001, 22(1): 23-26
Yan H, Wang X J, Lin Y X, et al. Toxic effects of Cu, Zn and Mn on the inhibition of *Chlorella pyrenoidosa*'s growth [J]. Environmental Science, 2001, 22(1): 23-26 (in Chinese)
- [52] 张伟, 阎海, 吴之丽. 铜抑制单细胞绿藻生长的毒性效应[J]. 中国环境科学, 2001, 21(1): 4-7
Zhang W, Yan H, Wu Z L. Toxic effects of copper on inhibition of the growths of unicellular green algae [J]. China Environmental Science, 2001, 21(1): 4-7 (in Chinese)
- [53] 阎海, 潘纲, 霍润兰. 铜、锌和锰抑制月形藻生长的毒性效应[J]. 环境科学学报, 2001, 21(3): 328-332
Yan H, Pan G, Huo R L. Toxic effects of copper, zinc and manganese on the inhibition of the growth of *Closterium lunula* [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(3): 328-332 (in Chinese)
- [54] Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council

- of Australia and New Zealand. Australia and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality [R]. Australia: ANZECC and ARMCANZ, 2000
- [55] Canadian Council of Ministers of the Environment. Protocols for Deriving Water Quality Guidelines for the Protection of Agricultural Water Uses [R]. Winnipeg, Manitoba: Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999
- [56] Kimerle R A. Has the water quality criteria concept outlived its usefulness? [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1986, 5(2): 113-115
- [57] Mayer Jr F L, Mayer K S, Ellersieck M R. Relation of survival to other endpoints in chronic toxicity tests with fish [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1986, 5(8): 737-748
- [58] 周永欣, 王士达, 夏宜铮. 水生生物与环境保护 [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 77-83
- [59] Mount D I. An Assessment of Application Factors in Aquatic Toxicology [R]. Corvallis: Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency 1977
- [60] Buikema A L, Niederlehner B R, Cairns J K. Biological monitoring, part IV - toxicity testing [J]. Water Research, 1982, 16(3): 239-262
- [61] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性的关系研究进展 [J]. 环境科学, 1996, 17(1): 89-92
- Liu Q, Wang Z J, Tang H X. Research progress in the relation of heavy metal - configuration, bio - toxicity and bio-availability [J]. Environmental Science, 1996, 17(1): 89-92 (in Chinese)
- [62] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Draft Update of Ambient Water Quality Criteria for Copper [R]. Washington DC: Office of Science and Technology, 2003
- [63] 国家质量监督检验检疫总局. GB 18406—2001 农产品质量安全: 无公害农产品安全要求 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001
- [64] 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
- Chu W Y. The bioaccumulation of heavy metals in the freshwater animals and the toxic effect of them on the hepatopancreas of *Macrobrachium rosenbergi* [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2003: 23-29 (in Chinese)
- [65] European Chemical Bureau (ECB). Technical Guidance Document on Risk Assessment - Part II [R]. Ispra: Institute for Health and Consumer Protection, 2003
- [66] Canadian Council of Ministers of the Environment. 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.
- [67] 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
- [68] 吴丰昌, 冯承莲, 曹宇静, 等. 锌对淡水生物的毒性特征与水质基准的研究 [J]. 生态毒理学报, 2011, 6(4): 367-382
- Wu F C, Feng C L, Cao Y J, et al. Toxicity characteristic of zinc to freshwater biota and its water quality criteria [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2011, 6(4): 367-382 (in Chinese)
- [69] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Great Lakes Water Quality Initiative Criteria Documents for the Protection of Aquatic Life in Ambient Water [R]. Washington DC: Office of Water, Office of Science and Technology, 1995
- [70] United States Environmental Protection Agency (US EPA). National Recommended Water Quality Criteria [R]. Washington DC: Office of Water, Office of Science and Technology, 2006
- [71] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Ambient Water Quality Criteria for Copper-1984 [R]. Washington DC: Office of Water Regulations and Standards Criteria Division, 1984
- [72] United States Environmental Protection Agency (US EPA). National Recommended Water Quality Criteria: 2002 [R]. Washington DC: Office of Water, Office of Science and Technology, 2002
- [73] United States Environmental Protection Agency (US EPA). National Recommended Water Quality Criteria [R]. Washington DC: Office of Water, Office of Science and Technology, 2009
- [74] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Aquatic Life Ambient Freshwater Quality Criteria - Copper [R]. Washington DC: Office of Water Regulations and Standards Criteria Division, 2007