

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20131018001

廖静, 梁峰, 杨绍贵, 等. 我国六价铬淡水水生生物安全基准推导研究[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(2): 306-318

Liao J, Liang F, Yang S G, et al. Derivation of freshwater quality criteria for hexavalent chromium for protection of aquatic organisms in China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(2): 306-318 (in Chinese)

我国六价铬淡水水生生物安全基准推导研究

廖静¹, 梁峰², 杨绍贵¹, 何欢¹, 孙成^{1,*}, 高世祥¹, 崔益斌¹

1. 南京大学环境学院, 南京 210023

2. 河南城建学院, 平顶山 467036

收稿日期: 2013-10-18 录用日期: 2013-12-19

摘要: 参照美国国家环境保护局(USEPA)“推导保护水生生物及其用途的国家水质基准的技术指南”的程序和规范, 筛选了我国广泛存在的淡水水生生物物种, 收集现有的急性和慢性毒性数据, 结合课题组实验得到的部分本土生物毒性数据, 分别采用物种敏感度排序法(SSR)、物种敏感度分布法(SSD)以及澳大利亚的水质基准技术方法对我国六价铬的淡水水生生物安全基准进行了推导。获得了我国淡水水生生物的六价铬的双值基准, 3种方法得到的基准最大浓度(CMC)分别为23.97、22.84、29.06 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 基准连续浓度(CCC)分别为14.63、10.35、9.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 在同一个数量级上, 但与美国的基准值有一些差异, 建议使用SSD法推导CMC值和CCC值。研究结果可为我国水质基准的制定提供一些有用的基础资料。

关键词: 六价铬; 淡水水生生物; 水质基准; 基准最大浓度(CMC); 基准连续浓度(CCC)

文章编号: 1673-5897(2014)2-306-13 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Derivation of Freshwater Quality Criteria for Hexavalent Chromium for Protection of Aquatic Organisms in China

Liao Jing¹, Liang Feng², Yang Shaogui¹, He Huan¹, Sun Cheng^{1,*}, Gao Shixiang¹, Cui Yibin¹

1. School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

2. Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China

Received 18 October 2013 accepted 19 December 2013

Abstract: According to the methods and procedures of surface water quality criteria established by United States Environmental Protection Agency (USEPA) (*Guidelines for Deriving Numerical National Water Quality Criteria for the Protection of Aquatic Organisms and Their Uses*, 1985), the aquatic species existing widely in China were selected, and their toxicity data were collected from database and acquired from our research on some native species. The aquatic quality criteria of hexavalent chromium in China were derived using three methods: species sensitivity rank (SSR), species sensitivity distribution (SSD) and the method of criteria development recommended by Australia. Results showed that the criteria maximum concentration (CMC) value of hexavalent chromium were 23.97, 22.84, 29.06 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and the criteria continuous concentration (CCC) value were 14.63, 10.35, 9.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respective-

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07501-003-002); 河南城建学院博士科研启动基金项目(2013JBS003)

作者简介: 廖静(1989-), 女, 硕士, 研究方向为重金属水质基准, E-mail: june.0000@163.com;

* 通讯作者(Corresponding author) E-mail: envidean@nju.edu.cn

ly. The criteria values were of the same order of magnitude. The criteria proposed in this study had a little difference from the criteria launched by USEPA. We suggest using SSD method to derive CMC value and CCC value. The results of this study might provide some useful clues and data for the development of China's water quality criteria.

Keywords: hexavalent chromium; freshwater aquatic organisms; water quality criteria; criteria maximum concentration (CMC); criteria continuous concentration (CCC)

水质基准是制定水质标准的科学依据,在水环境保护方面发挥着非常重要的作用。颁布水质基准的目的在于防止污染物对重要的商业和娱乐水生生物,以及其他重要物种如河流湖泊中的鱼、底栖无脊椎动物和浮游生物造成不可接受的长期和短期的效应^[1]。水生生物安全基准的制定需要根据各区域水环境生物区系特点,选择适当的代表性物种用于水生生物安全基准的推导,以使得基于区域水环境代表性水生生物而得出的基准推导值可以为大多数生物提供适当保护。中国无论从水质上还是从水生态系统的结构特征上与国外都有着明显的差异,仅依靠国外的基准或是标准来制定我国的水质标准,很难为不同水域的生物提供全面的、有效的保护。因此从维护水生态系统的长远利益与保护水环境的可靠性来看,开展中国的水质基准研究,制定我们国家自己的国家水质基准势在必行。正是基于上述因素,我国从“十一五”开始,逐步开展了基于我国的水生生物研究,金小伟等^[2]探讨了适用于我国的水质基准计算方法及推导流程,并讨论了推导过程中可能存在的问题;雷炳莉等^[3]运用3种方法对太湖流域中五氯酚、2,4-二氯酚及2,4,6-三氯酚进行水质基准推导,并且比较3种方法推导值的差异,提出建立我国的水质基准不能仅依靠国外的水质基准或标准;雷炳莉等^[4]采用评估因子法和物种敏感度分布曲线法对3种不同的4-壬基酚进行水质基准推导和比较,提出收集毒性数据应有针对性,明确选择毒性数据的测量终点;中国环境科学研究院的吴丰昌、闫振广等^[5-9]已经开展了大量的水质基准研究,吴丰昌等^[7]对锌的毒性数据进行分类来研究基准,发现不同类别的物种对锌的敏感性存在显著性差异,其中甲壳类动物最为敏感。目前,我国的水质基准研究已积累了一定的理论基础与实践经验。

铬是14种最有害的重金属之一。由于铬的毒性较高,铬及其化合物被列入中国水环境优先污染物黑名单。铬在环境中稳定存在的2种价态Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)却有着不同的性质,适量的Cr(Ⅲ)可以降低人体血浆中的血糖浓度,提高人体胰岛素活性,促进糖和脂肪代谢,提高人体的应激反应能力

等。而Cr(Ⅵ)则是一种强氧化剂,具有强致癌变、致畸变、致突变作用,对生物体伤害较大^[10]。通常认为六价铬的毒性比三价铬的毒性高100倍。正是由于具有较大的生物毒性,因此,对于六价铬毒性作用的研究一直得到人们的重视。基于此,本文运用物种敏感度排序法(SSR)、以及荷兰和澳大利亚的水质基准的技术方法对中国水生生物物种(包括中国本地种及引进物种等)的六价铬毒性数据进行了研究,以期获得更为适合我国的淡水水生生物六价铬基准,并为中国六价铬水质标准的制定提供参考。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 物种与数据的筛选

本文基本采用美国国家环境保护局(USEPA)规定的物种选择原则,同时考虑到中国的鱼类以鲤科为主,特别注意收集了鲤科鱼类的六价铬毒性数据,同时收集在我国已广泛繁殖和存在的引进物种的六价铬毒性数据。六价铬的毒性数据主要来源于美国铬的水质基准技术文件^[11]、USEPA的ECOTOX毒性数据库(<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>)和中国知网(<http://www.cnki.net>)以及维普数据库数据(<http://www.cqvip.com/>)。数据收集截止到2013年11月。

对于部分难于获得数据的本土生物,本课题组开展相应急慢性毒性试验,实验室试验物种主要有鲢鱼、鲫鱼、黄颡鱼、林蛙蝌蚪、中华园田螺、青虾等本土生物。

数据收集后,根据USEPA基准技术指南和相关准则^[1,11],将不符合水质基准计算要求的试验数据剔除,其中包括非中国物种的试验数据,用去离子水作为试验用水的试验数据和实验设计不科学或者不符合要求的试验数据。

1.2 水生生物试验方法

鲢鱼、鲫鱼、黄颡鱼、林蛙蝌蚪、中华园田螺、青虾的急性毒性测试试验主要参照了“GB/T 13267-1991 水质物质对淡水鱼(斑马鱼)急性毒性测试方法”^[12]以及“OECD 化学品毒性测试技术指南”^[13],受试化合物选择重铬酸钾,化学性质稳定,采用静态试验,得出急性毒性的LC₅₀值。

1.3 水质基准推导方法

1.3.1 物种敏感度排序法

USEPA 的物种敏感度分布法(species sensitivity distribution , SSD) 即双值基准法 ,是 1978 年 USEPA 的研究人员认识到物种对污染物的敏感度是连续分布的 ,而且遵循类似于正态分布的概率模型^[14] ,因而提出用基于物种敏感度分布的方法代替专家判断法来制定基准 ,并且设定了 95% 的生物保护水平 ,后经多次修订 ,方法定形于 1985 年颁布的水生生物基准技术指南中。该方法来源虽然是 SSD 曲线法 ,但在实际操作中 ,将复杂的 SSD 作图的过程简化为公式计算 ,该法在有的文献中也被称为物种敏感度排序法(species sensitivity rank , SSR) ^[15]。

1.3.2 物种敏感度分布法

欧洲的 SSD 理论起源于 Kooijman^[16] 对急性毒性值外推中安全因子的研究 ,提出了基于物种敏感度分布的基准推算方法 ,但因理论不完善 ,得出的基准值太低而无法在管理中使用。1989 年 ,Van Straalen 和 Denneman^[17] 对其进行了修正 ,通过设定 HCp(hazardous concentration for p of the species) ,即用(1-p) % 物种的保护水平 ,去掉了函数曲线的“尾

巴” ,避免了基准值过低的问题 ,欧美各国一般都默认 p 值为 5 ,那么 HC₅是指影响不超过 5% 的物种 ,即可以保护 95% 以上种群时对应的浓度。至此 ,SSD 理论基本成熟 ,之后 Wagner 和 Lokke^[18] 以及 Aldenberg 和 Slob^[19] 对该方法又作了进一步修正 ,目前欧洲 SSD 技术的数学模型基础为对数-正态分布或对数-逻辑斯蒂函数分布 ,澳大利亚/新西兰也对 SSD 法进行了修正 ,其运用的主要数学模型基础是 Burr Type III 分布^[20]。

2 结果与分析(Results and analysis)

2.1 毒性数据

毒性数据筛选后共得到 36 个属 46 个物种的急性毒性数据(表 1) 、13 个属 16 个物种的慢性毒性数据(表 2) 、4 个物种的淡水藻类和植物的毒性值(表 3) 以及生物体的生物富集因子(bio-concentration factor , BCF) (表 4) ,毒性数据符合建立基准要求 ,选择的水生生物测试种涵盖 3 个营养级: 绿藻/初级生产者 ,小型甲壳类/初级消费者 ,以及鱼类/次级消费者。选择的水生生物测试种涵盖至少 3 门 8 科的生物分类单元。

表 1 六价铬对淡水动物的急性毒性

Table 1 Acute toxicity of hexavalent chromium to aquatic organisms

序列 Rank	属 Genus	物种拉丁名 Latin name of species	种 Species	SMAV/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	GMAV/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	文献 References
36	泥鳅属 Misgurnus	<i>Misgurnus anguillicaudatus</i>	泥鳅	209 785	209 785	[21]
35	麦穗鱼属 Pseudorasbora	<i>Pseudorasbora parva</i>	麦穗鱼	190 757	190 757	[22]
34	胡鲶属 Clarias	<i>Clarias batrachus</i>	胡子鲶	162 390	162 390	[23]
33	鲫属 Carassius	<i>Carassius auratus</i> (Linnaeus) <i>Carassius auratus</i>	鲫鱼 金鲫鱼	202 807 117 404	154 306	本研究 This study , [24] [25 - 27]
32	鲤属 Cyprinus	<i>Cyprinus carpio</i>	鲤鱼	139 000	139 000	[28]
31	太阳鱼属 Lepomis	<i>Lepomis cyanellus</i> <i>Lepomis macrochirus</i>	绿色太阳鱼 蓝腮太阳鱼	100 522 168 393	130 105	[29] [30 - 32]
30	华溪蟹属 Sinopotamon	<i>Sinopotamon henanense</i>	河南华溪蟹	111 240	111 240	[33]
29	鳊鲂属 Rhodeus	<i>Rhodeus ocellatus</i> (Kner)	高体鳊鲂	94 760	94 760	[34]
28	螯虾属 Cambarus	<i>Cambarus clarkii</i>	克氏原螯虾	92 520	92 520	[35]
27	鮡属 Gobiocypris	<i>Gobiocypris rarus</i>	稀有鮡	81 000	81 000	[36]
26	草鱼属 Ctenopharyngodon	<i>Ctenopharyngodon idella</i>	草鱼	71 190	71 190	[37]

25	黄鳝属 Monopterus	<i>Monopterus albus</i>	黄鳝	60 550	60 550	[38]
24	蛙属 Salvelinus	<i>Salvelinus fontinalis</i>	溪红点蛙	59 000	59 000	[39]
23	摇蚊属 Chironomus	<i>Chironomus sp.</i>	摇蚊	52 986	52 986	[40]
22	花鲮属 Poecilia	<i>Poecilia reticulata</i>	孔雀鱼	52 611	52 611	[41 – 43]
21	拟鲤属 Rutilus	<i>Rutilus rutilus</i> (Linnaeus)	斜齿鲃	49 300	49 300	[44]
20	蟾蜍属 Bofo	<i>Bofo melanostictus</i>	黑眶蟾蜍蝌蚪	49 290	49 290	本研究 This study
19	刺鱼属 Gasterosteus	<i>Gasterosteus aculeatus</i>	无鳞甲三刺鱼	44 391	44 391	[31 #5]
18	太平洋鲑属 Oncorhynchus	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	虹鳟鱼	21 961	40 112	[28 #6]
17	鲈属 Perca	<i>Oncorhynchus kisutch</i> <i>Perca flavescens</i>	银鲑 黄鲈鱼	73 264 36 300		[47] [48]
16	黄颡鱼属 Pelteobagrus	<i>Perca fluviatilis</i> (Linnaeus)	河鲈	33 100	34 663	[44]
15	鮰属 Ictalurus	<i>Pelteobagrus fulvidraco</i>	黄颡鱼	15 790	15 790	本研究 This study
14	带丝蚓属 Lumbriculus	<i>Ictalurus punctatus</i>	斑点叉尾鮰	14 800	14 800	[49]
13	鲢属 Hypophthalmichthys	<i>Lumbriculus variegatus</i>	夹杂带丝蚓	13 300	13 300	[50 – 51]
12	蛙属 Rana	<i>Hypophthalmichthys molitrix</i>	鲢鱼	13 160	13 160	本研究 This study
11	帆蚌属 Hyriopsis	<i>Rana chensinensis</i>	中国林蛙蝌蚪	11 474	11 474	[52 – 53]
10	圆田螺属 Cipangopaludina	<i>Hyriopsis cumingii</i>	三角帆蚌	10 446	10 446	[54]
9	椎实螺属 Lymnaea	<i>Cipangopaludina cathayensis</i>	中华圆田螺	7 280	7 280	本研究 This study
8	颤蚓属 Tubifex	<i>Lymnaea luteola</i>	椎实螺	4 764	4 764	[55]
7	中剑水蚤属 Mesocyclops	<i>Tubifex tubifex</i>	正颤蚓	2 809	2 809	[56 – 58]
6	裸腹溞属 Moina	<i>Mesocyclops pehpeiensis</i>	北培剑水蚤	510	510	[59]
5	网纹溞属 Ceriodaphnia	<i>Moina macrocopa</i>	多刺裸腹溞	360	360	[60]
4	沼虾属 Macrobrachium	<i>Ceriodaphnia reticulata</i> <i>Ceriodaphnia dubia</i> <i>Ceriodaphnia quadrangula</i>	荆爪网纹溞 网纹水溞 方形网纹溞	94. 9 464. 8 413		[14 #1] [62 – 63] [64]
3	水蚤属 Daphnia	<i>Macrobrachium nipponensis</i> <i>Macrobrachium rosenbergii</i> <i>Daphnia hyalina</i>	青虾 罗氏沼虾 透明溞	293. 7 114 69. 6	183	[65] [66] [67]
2	水螅属 Hydra	<i>Daphnia pulex</i> <i>Daphnia magna</i> <i>Daphnia carinata</i>	蚤状溞 大型溞 隆线溞	93. 2 125. 9	87. 3 71	[30 #8] [69 – 70] [71]
1	低额溞属 Simocephalus	<i>Hydra attenuata</i>	水螅	38. 1	38. 1	[72]
		<i>Simocephalus vetulus</i>	老年低额溞	32. 3	32. 3	[14]

注: SMAV 即种急性毒性平均值; GMAV 即属急性毒性平均值。

Note: SMAV is species mean acute value; GMAV is genus mean acute value.

表 2 六价铬对淡水动物的慢性毒性
Table 2 Chronic toxicity of hexavalent chromium to aquatic organisms

序列 Rank	属 Genus	物种拉丁名 Latin name of species	种 Species	SMAV/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	GMAV/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	文献 References
13	刺鱼属 Gasterosteus	<i>Gasterosteus aculeatus</i>	无鳞甲三刺鱼	40 912	40 912	[73]
12	太平洋鲑属 Oncorhynchus	<i>Oncorhynchus kisutch</i>	银鲑	23 792	23 792	[74]
11	鲤属 Cyprinus	<i>Cyprinus carpio</i>	鲤鱼	5 000	5 000	[75]
10	太阳鱼属 Lepomis	<i>Lepomis macrochirus</i>	蓝鳃太阳鱼	4 580	4 580	[76]
9	黑鲈属 Micropterus	<i>Micropterus salmoides</i>	大口黑鲈	4 580	4 580	[77]
8	食蚊鱼属 Gambusia	<i>Gambusia affinis</i>	食蚊鱼	2 500	2 500	[78]
7	花鲈属 Poecilia	<i>Poecilia reticulata</i>	孔雀鱼	2 500	2 500	[78]
6	鲢属 Salvelinus	<i>Salvelinus fontinalis</i>	溪红点鲢	860	860	[77]
5	鲫属 Carassius	<i>Carassius gibelio</i>	叉尾鲇	115.3	759.3	[79]
		<i>Carassius gibelio</i>	银鲫	5 000		[75]
4	低额鲇属 Simocephalus	<i>Simocephalus vetulus</i>	老年低额鲇	100	100	[80]
3	水蚤属 Daphnia	<i>Daphnia magna</i>	大型蚤	114.2	90	[81 – 82]
		<i>Daphnia carinata</i>	隆腺蚤	70.71		[80]
2	罗非鱼属 Tilapia	<i>Tilapia nilotica</i>	尼罗罗非鱼	50	50	[69]
1	网纹蚤属 Ceriodaphnia	<i>Ceriodaphnia quadrangla</i>	方形网纹蚤	31.25	17.7	[64]
		<i>Ceriodaphnia dubia</i>	模糊网纹蚤	10		[83]

注: SMCV 即种慢性毒性平均值; GMCV 即属慢性毒性平均值。
Note: SMCV is species mean chronic value; GMCV is genus mean chronic value.

表 3 六价铬对淡水藻类和植物的毒性
Table 3 Toxicity of hexavalent chromium to freshwater algae and plants

属 Genus	物种拉丁名 Latin name of species	种 Species	LC ₅₀ /EC ₅₀ /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	文献 References
舟形藻属 Navicula	<i>Navicula seminulum</i>	半裸舟形藻	187 ~ 1 220	[32]
蹄形藻属 Subcapitata	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	近头状伪蹄形藻	84.3 ~ 129.7	[84]
蹄形藻属 Subcapitata	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	近头状伪蹄形藻	170	[85]
蹄形藻属 Subcapitata	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	近头状伪蹄形藻	183	[69]
蹄形藻属 Subcapitata	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	近头状伪蹄形藻	2 420 ~ 2 730	[86]
聚球藻属 Synechococcus	<i>Synechococcus leopoliensis</i>	聚球藻	3 307.5	[87]
栅藻属 Scenedesmus	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	近具刺栅藻	150	[88]
栅藻属 Scenedesmus	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	近具刺栅藻	350 ~ 13 000	[89]

注: 六价铬的受试化合物选用重铬酸钾。
Note: the tested hexavalent chromium is potassium dichromate

表4 六价铬在淡水生物体内的富集系数(BCF)

Table 4 Bioconcentration factors (BCF) of hexavalent chromium for aquatic organisms

化合物 Chemicals	种 Species	物种拉丁名 Latin name of species	组织 Tissue	BCF	时间/d Time/d	文献 References
重铬酸钠 Potassium dichromate	虹鳟鱼 Rainbow trout	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	肌肉 Muscle	<1	22	[90]
铬酸钾 Potassium chromate	虹鳟鱼 Rainbow trout	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	鱼体 Fish body	1	30	[91]

2.2 水质基准推导

2.2.1 SSR法

SSR法是由USEPA推荐的制定水质基准的标准方法^[1],该法是把所获得属的毒性数据按从小到大的顺序进行排列,序列的百分数 P 按公式 $P = R / (N + 1)$ 进行计算,其中 R 是毒性数据在序列中的位置, N 是所获得的毒性数据量。选择靠近排序百分数为5%处的4个属就是4个最敏感属,然后根据公式(1)~(4)可得出排序百分数为5%处所对应的浓度,该浓度即为最终急性值(final acute value, FAV),基准最大浓度(criteria maximum concentration, CMC) = FAV/2。由于慢性数据量充足,最终慢性值(final chronic value, FCV)使用FAV相同的方法计算,基准连续浓度(criteria continuous concentration, CCC) = min(FCV, FPV, FRV),FPV (final plant value)即最终植物值,FRV (final residue value)即最终残留值。

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

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

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

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

式中 $GMAV$ 为属急性毒性平均值; P 为选择4个属毒性数据的排序百分数; S 、 L 、 A 为计算中的符号,没有特殊的含义。

根据表1的 $GMAV$ 值,得出六价铬的FAV是 $47.94 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,即CMC的值为 $23.97 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据表2的 $GMCV$ 值,得出六价铬的FCV是 $14.63 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从表3中可以看出,六价铬对水生植物毒性范围在 $84.3 \sim 13\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,最敏感的毒性效应值为 $84.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,由此确定FPV为 $84.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从表4获得的BCF值看,六价铬在虹鳟鱼肌肉和鱼体内的富集系数分别为小于1和1,表明铬在鱼体内的富集作用不明显,因此此处不再计算最终残留值FRV。

所以CCC的值是 $14.63 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2.2 SSD法

用SSD法推导CMC和CCC时,首先对满足条件的种平均急性值(表1)和种平均慢性值(表2)取对数后分别进行正态分布检验,运用SPSS 19.0进行正态分布检验,结果表明,种平均急性值的对数值及种平均慢性值的对数值均符合正态分布。然后,用SSD法推导CMC时,对种平均急性值由小到大进行排序并编号,以种平均急性值的对数值为横坐标,以每个数据的编号除以数据总数加1(即累积概率,cumulative probability)为纵坐标作图,用Origin 8.5拟合六价铬的急性物种敏感度分布曲线(图1),拟合较好的是Bi-DoseResp函数,结果见表5,拟合公式为:

$$y = A1 + (A2 - A1) \left[\frac{P}{1 + 10^{(\log x_1 - x) / h1}} + \frac{1 - P}{1 + 10^{(\log x_2 - x) / h2}} \right] \quad (5)$$

式中 y 为累积概率, x 为六价铬浓度($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)的对数值, $A1$ 、 $A2$ 、 p 、 $\log x_1$ 、 $\log x_2$ 、 $h1$ 及 $h2$ 均为曲线特征参数。 $HC_5 = 45.69 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $CMC = HC_5 / 2 = 22.84 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

用SSD法推导CCC时,采用同样的方法拟合六价铬的慢性物种敏感度分布曲线(图2),拟合较好的是Polynomial函数,结果见表5,拟合公式为:

$$y = A0 + A1x + A2x^2 + A3x^3 + A4x^5 + A5x^5 \quad (6)$$

式中 y 为累积概率, x 为六价铬浓度($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)的对数值, $A0$ 、 $A1$ 、 $A2$ 、 $A3$ 、 $A4$ 、 $A5$ 均为曲线特征参数。 $CCC = HC_5 = 10.35 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2.3 澳大利亚/新西兰SSD法

采用Burr III型分布作为SSD的拟合曲线,Burr III型分布是一种灵活的分布函数,对物种敏感性数据拟合特性较好,在澳大利亚和新西兰的环境风险评价和环境质量标准制定中被推荐使用^[20],澳大利亚联邦科学与工业研究组织(CSIRO)提供了该方法的说明和相关支持软件BurrIIZO(版本1.0.14)^[92]。Burr III型函数的参数方程:

$$F(x) = \frac{1}{[1 + (\frac{b}{x})^c]^k} \quad (7)$$

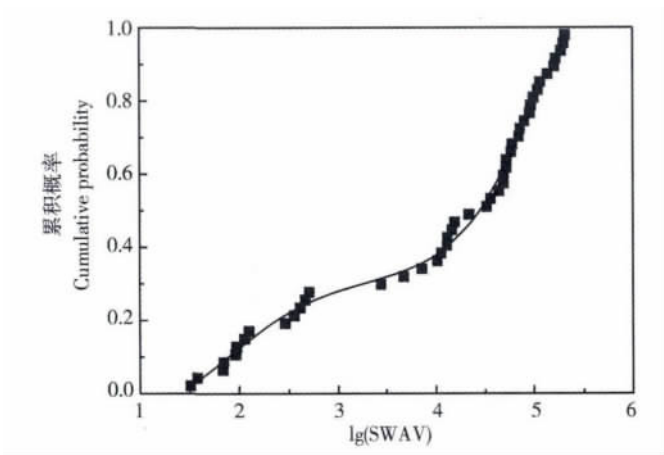


图1 六价铬急性毒性数据拟合出的急性物种敏感度分布曲线
注: SMAV 为种急性毒性平均值,单位是 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

Fig. 1 The species sensitivity distribution curve based on acute toxicity data of hexavalent chromium
Note: SMAV is species mean acute value. Unit is $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

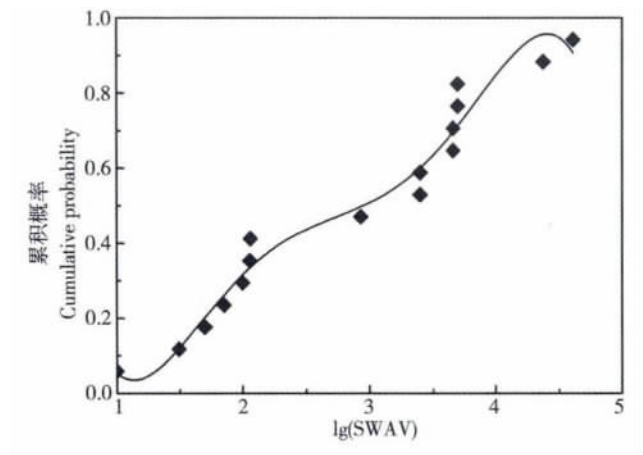


图2 六价铬慢性毒性数据拟合出的慢性物种敏感度分布曲线
注: SMCV 为种慢性毒性平均值,单位是 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

Fig. 2 The species sensitivity distribution curve based on chronic toxicity data of hexavalent chromium
Note: SMCV is species mean chronic value. Unit is $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

表5 物种敏感度分布(SSD)法对六价铬急慢性毒性数据拟合结果

Table 5 Fitted values of acute and chronic toxicity of hexavalent chromium by species sensitivity distribution method

基准值类型 Types of criteria	HC5/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Radj ²	加权卡方检验系数 Weighted chi square test coefficient	残差平方和 Residual sum of squares	函数参数 Function parameters
CMC	45.69	0.995	4.00×10^{-4}	0.0156	$A1 = -0.1075, A2 = 1.2476, p = 0.6905, \text{LOG}x1 = 4.9822, \text{LOG}x2 = 1.9036,$ $h1 = 1.4034, h2 = 0.9098$
CCC	10.35	0.952	3.80×10^{-3}	0.0380	$A0 = 3.1474, A1 = -7.7844, A2 = 7.0628, A3 = -2.8843, A4 = 0.5527,$ $A5 = -0.0401$

注: CMC 为基准最大浓度; CCC 为基准连续浓度, HC₅。
Note: CMC is criteria maximum concentration; CCC is criteria continuous concentration; HC₅.

式中 $b、c、k$ 为函数的 3 个参数。当 k 趋于无穷大时, Burr III 型分布可变化为 ReWeibull 分布:

$$F(x) = \exp(-\frac{a}{x^b}) \tag{8}$$

式中 $a、b$ 为函数的 2 个参数。
当 c 趋于无穷大时,可变化为 RePareto 分布:

$$F(x) = (\frac{x}{x_0})^{-\theta}, I\{x \leq x_0\} (x_0, \theta > 0) \tag{9}$$

式中 $x_0、\theta$ 为函数的 2 个参数。

实际应用中,如果 k 值大于 100,就可以重新应用 ReWeibull 分布函数拟合;当 c 值大于 80,就可以用 RePareto 分布函数拟合。对表 1 数据的对数值进行拟合,符合 RePareto 分布, $x_0 = 5.3218, \theta = 2.7135$, $\text{HC}_5 = 58.13 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{CMC} = \text{HC}_5/2 = 29.06 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;

对表 2 数据的对数值进行拟合,符合 Burr III 分布, $b = 4.2864, c = 16.9631, k = 0.1176, \text{CCC} = \text{HC}_5 = 9.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3 讨论(Discussion)

由于一个毒性数据集的分布不能完全吻合某种数理统计分布,所以选用的拟合函数不同,得出的水质基准值也不尽相同。利用 3 种方法对六价铬水质基准推导值和已有研究的基准值及美国的基准值进行比较(表 6)。本研究 3 种方法推导出来的基准值在一个数量级上,使用 SSR 法推导的中国的 Cr(VI)基准 CMC 值与 CCC 值均大于美国的基准值,这可能是生物区系差异造成的。在本研究中,剔除了一些非中国物种的数据,如美国旗鱼黑头软口鲮、斑马

表 6 六价铬基准值与水质标准的比较
Table 6 Comparison among criteria and standard values of hexavalent chromium

基准推导方法 Methods of criteria derivation	基准值/标准值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Criteria/Standard value/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	
	淡水 CMC Freshwater CMC	淡水 CCC Freshwater CCC
物种敏感度排序(SSR)法(本研究) Species sensitivity rank (SSR) method (this study)	23.97	14.63
物种敏感度分布(SSD)法(本研究) Species sensitivity distribution (SSD) method (this study)	22.84	10.35
澳大利亚/新西兰 SSD 法 SSD method by Australia/New Zealand	29.06	9.00
已有研究[9] The existing research[9]	45.79	14.22
美国国家环境保护局(USEPA) 网站最新公布值(2009) The latest published(2009) on the website of U. S. Environmental Protection Agency(USEPA)	16	11
我国地表水环境质量标准 I 级标准 Primary surface water environmental quality standard in China	10	

鱼、白鲢和美白鲤等,主要采用中国本土水生生物,另外还包含了一些中国引进的物种,如虹鳟鱼、尼罗罗非鱼和太阳鱼等。

吴丰昌等^[9]对运用 SSD 法对多种重金属进行了基准值推导,包括 Cr(VI),比较发现,其 CMC 值是本研究推导的 CMC 值的 2 倍,CCC 值差异不大。其原因可能是本研究侧重于收集自然水体中存在的生物,使 2 种研究的急慢性数据数不同;另外 2 种研究所用的 SSD 法拟合函数不一样,拟合出来的结果也不同,进而导致了基准值的差异性。而本研究所用的 SSR 法主要考虑累积概率接近 0.05 的 4 个属的毒性数据,区别于 SSD 法推导的基准值。

运用 3 种方法对六价铬基准进行 CMC 值推导,SSR 法主要考虑最敏感的 4 个属,SSD 法更具代表性,用 BiDoseResp 函数拟合得到的 CMC 值最小,相对比较严谨,BiDoseResp 函数拟合优度高达 0.995,建议选择该函数推导的 CMC 值;利用 3 种方法对六价铬基准进行 CCC 值推导时,澳大利亚/新西兰 SSD

法推导的 CCC 值最小,而 SSD 法运用的 Polynomial 函数拟合优度达到 0.952,虽然 SSD 法没有考虑污染物在生物体内的富集效应,但是相对 SSR 法推导的值,SSD 法推导的 CCC 值相对比较保守,这样的 CCC 值对水生生物保护有利。因此,建议选择 SSD 法推导六价铬的急慢性基准值。

3 种方法得到的六价铬水生生物基准值与我国地表水环境质量标准 I 级标准值相比较,在同一数量级上,CMC 值均高于标准值,澳大利亚/新西兰 SSD 法推导的 CCC 稍低于标准值,SSD 法和 SSR 法推导的 CCC 值稍高于标准值。因目前我国的 I 级标准值为单值标准,其介于 CMC 与 CCC 之间,还是基本上能满足对环境水体中短期应急和长期生物效应的保护需求。不过考虑到水质标准是在水质基准基础上建立的,因此建议相关部门制定标准时可以考虑分别制定短期标准和长期标准^[5 93]。

我国幅员辽阔,不同流域或区域水生生物的种群和数量是不同的,水环境生态特征、水环境承载力等也都有很大的差异。针对我国这种不同区域的生物差异性明显的特点,仅仅制定国家尺度的水质基准,对特定水体区域的生物,尤其是一些敏感水生生物提供的保护可能会不足,这就要求我们在构建水质基准体系时,考虑到不同地域的物种差异性,也就是生态分区差异性,加强区域性敏感物种的水生生物毒性研究,丰富我国水生生物毒性数据库,在制定国家基准的同时还可制定流域尺度的水质基准。

综上所述,本文的主要结论包括:

本研究采用已有水生生物毒性数据,结合本课题组实验数据,运用 SSR 法、SSD 法和澳大利亚 SSD 法推导出来的 CMC 值分别为 23.97、22.84、29.06 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,CCC 值分别为 14.63、10.35、9.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

比较这 3 种方法,建议使用 SSD 法推导六价铬的 CMC 值和 CCC 值。

3 种方法推导的六价铬水生生物基准值与我国地表水环境质量标准 I 级标准值在同一个数量级上,我国的 I 级标准值为单值标准,其介于 CMC 与 CCC 之间,目前还是基本上能满足对环境水体中短期应急和长期生物效应保护的需求,但长远来看,还是建立双值标准为宜。

通讯作者简介:孙成(1955—),男,教授,博士生导师,主要从事微量与痕量有机污染物的分析、污染物的环境行为以及水体中有毒有机物去除技术与机理研究,发表科学论文 140 多篇。

参考文献:

- [1] Stephen C E, Mount D I, Hansen D J, et al. Guidelines for Deriving Numerical National Water Quality Criteria for the Protection of Aquatic Organisms and Their Uses [M]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, 1985: 1-57
- [2] 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)
- [3] 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
- 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, 4(1): 40-49 (in Chinese)
- [4] 雷炳莉, 刘倩, 孙延枫, 等. 内分泌干扰物4-壬基酚的水质基准探讨[J]. 中国科学: 地球科学, 2012, 42(5): 657-664
- Lei B L, Liu Q, Sun Y F, et al. Water quality criteria for 4-Nonylphenol in protection of aquatic life [J]. Science China: Earth Sciences, 2012, 42(5): 657-664 (in Chinese)
- [5] 吴丰昌, 冯承莲, 曹宇静, 等. 我国铜的淡水生物水质基准研究[J]. 生态毒理学报, 2011, 6(6): 617-628
- Wu F C, Feng C L, Cao Y J, et al. Aquatic life ambient freshwater quality criteria for copper in China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2011, 6(6): 617-628 (in Chinese)
- [6] 闫振广, 孟伟, 刘征涛, 等. 辽河流域氨氮水质基准与应急标准探讨[J]. 中国环境科学, 2011, 31(11): 1829-1835
- Yan Z G, Meng W, Liu Z T, et al. Development of aquatic life criteria and lash-up standard for ammonia in Liao River Basin [J]. China Environmental Science, 2011, 31(11): 1829-1835 (in Chinese)
- [7] 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)
- [8] 张瑞卿, 吴丰昌, 李会仙, 等. 应用物种敏感度分布法研究中国无机汞的水生生物水质基准[J]. 环境科学学报, 2012, 32(2): 440-449
- Zhang R Q, Wu F C, Li H X, et al. Deriving aquatic water quality criteria for inorganic mercury in China by species sensitivity distributions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(2): 440-449 (in Chinese)
- [9] 吴丰昌, 冯承莲, 张瑞卿, 等. 我国典型污染物水质基准研究[J]. 中国科学: 地球科学, 2012, 42(5): 665-672
- Wu F C, Feng C L, Zhang R Q, et al. Derivation of water quality criteria for representative water-body pollutants in China [J]. Science China: Earth Sciences, 2012, 42(5): 665-672 (in Chinese)
- [10] 王振来, 钟艳玲. 微量元素铬的研究进展[J]. 中国饲料, 2001, (4): 16-17
- Wang Z L, Zhong Y L. Investigation progress about microelement chromium [J]. China Feed, 2001, 4: 16-17 (in Chinese)
- [11] USEPA. Ambient Water Quality Criteria for Chromium [M]. Washington DC: Office of Water, USEPA, 1980: 1-44
- [12] 谢凤君, 陈惠志, 赵幼一. GB/T 13267-1991 水质/物质对淡水鱼(斑马鱼)急性毒性测定方法[S]. 北京: 国家环境保护局, 1992
- Xie F J, Chen H Z, Zhao Y Y. GB/T 13267-1991 Water quality-Determination of the acute toxicity of substance to a freshwater fish (*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan) [S]. Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, 1992 (in Chinese)
- [13] OECD. TG 203 OECD Guideline for Testing of Chemical. Fish, Acute Toxicity Test [S]. OECD, 1992(不能找到具体城市名 OECD 是一个组织)
- [14] Mount D. Aquatic Surrogates [C]. Washington DC: US Environmental Protection Agency, Surrogate Species Workshop, 1982
- [15] 闫振广, 孟伟, 刘征涛, 等. 我国淡水生物氨氮基准研究[J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1564-1570
- Yan Z G, Meng W, Liu Z T, et al. Development of freshwater aquatic life criteria for ammonia in China [J]. Environmental Science, 2011, 32(6): 1564-1570 (in Chinese)
- [16] Kooijman S. A safety factor for LC₅₀ values allowing for differences in sensitivity among species [J]. Water Research, 1987, 21(3): 269-276
- [17] Van Straalen N M, Denneman C A. Ecotoxicological evaluation of soil quality criteria [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1989, 18(3): 241-251
- [18] Wagner C, Lokke H. Estimation of ecotoxicological protection levels from NOEC toxicity data [J]. Water Research, 1991, 25(10): 1237-1242
- [19] 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
- [20] Hose G C, Van Den Brink P J. Confirming the species-sensitivity distribution concept for endosulfan using laboratory, mesocosm, and field data [J]. Archives of Environmental

- Contamination and Toxicology, 2004, 47(4): 511–520
- [21] 高晓莉, 齐凤生, 罗胡英. 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
- [22] 张海艳, 李霞, 骆美蓉. 苯酚和铬对麦穗鱼的急性毒性及苯酚麦穗鱼的遗传毒性研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(12): 5389–5391
- Zhang H Y, Li X, Luo M R. Study on the acute toxicity of phenol and chromium to *Pseudorasbora parva* and genetic toxicities of phenol [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2013, 41(12): 5389–5391 (in Chinese)
- [23] Mishra R. Effect of dichromate on lipid and amino acid contents of liver and muscle of *Clarias batrachus* (L.) [J]. Environment and Ecology, 1997, 15(1): 41–45
- [24] 杨丽华, 方展强, 郑文彪. 重金属对鲫鱼的急性毒性及安全浓度评价[J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2003, (2): 101–106
- Yang L H, Fang Z Q, Zheng W B. Safety assessment and acute toxicity of heavy metals to crucian *Carassius auratus* [J]. Journal of South China Normal University: Natural Science Edition, 2003, (2): 101–106 (in Chinese)
- [25] Adelman I R, Smith Jr L L, Siesennop G D. Acute toxicity of sodium chloride, pentachlorophenol, guathion, and hexavalent chromium to fathead minnows (*Pimephales promelas*) and goldfish (*Carassius auratus*) [J]. Journal of the Fisheries Board of Canada, 1976, 33(2): 203–208
- [26] Riva M C, Flos R, Crespi M, et al. Lethal potassium dichromate and whitening (blankophor) exposure of goldfish (*Carassius auratus*): Chromium levels in gills [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology, 1981, 68(2): 161–165
- [27] 雷忻, 杜团, 廉振民, 等. 重金属铬对金鱼的毒性效应及鳃的组织学影响[J]. 水生生态学杂志, 2009, 2(5): 71–74
- [28] Kazlauskienė N, Burba A, Svecevičius G. Acute toxicity of five galvanic heavy metals to hydrobionts [J]. Ecology, 1994, 1: 33–36
- [29] Waheda M F. Effect of size of fathead minnows (*Pimephales promelas*) and green sunfish (*Lepomis cyanellus*) on hexavalent chromium toxicity [D]. Washington DC: WSU Printing Service, 1977: 1–70
- [30] Dorn P B, Raia J C, Rodgers J H, et al. Hexavalent chromium as a reference toxicant in effluent toxicity tests [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1987, 6(6): 435–444
- [31] Jop K M, Parkerton T F, Rodgers J H, et al. Comparative toxicity and speciation of two hexavalent chromium salts in acute toxicity tests [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1987, 6(9): 697–703
- [32] Academy of Natural Sciences. The Sensitivity of Aquatic Life to Certain Chemicals Commonly Found in Industrial Wastes [R]. Washington DC: U. S. Public Health Service Grant, 1960
- [33] 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 Agricultural Sciences, 2008, 36(17): 7273–7274 (in Chinese)
- [34] 陈万光, 周芬娜, 邓平平, 等. 3种常用药物对高体鲫幼鱼的急性毒性研究[J]. 水产科学, 2010, 29(9): 543–545
- [35] 谭树华, 邓先余, 蒋文明, 等. Cr⁶⁺和Hg²⁺对克氏原螯虾的急性毒性试验[J]. 水利渔业, 2007, 27(5): 39–41
- Tan S H, Deng X Y, Jiang W M, et al. Study on the acute toxicity of Cr⁶⁺ and Hg²⁺ on the *Cambarus clarkii* [J]. Reservoir Fisheries, 2007, 27(5): 39–41 (in Chinese)
- [36] 姜福全. 稀有鮡鲫急性、亚慢性毒性试验方法及其在东湖底泥毒性研究中的应用[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2006: 29–35
- Jiang F Q. Methods of acute and subchronic toxicity test using *Gobiocypris rarus* and their application in toxicity study of sediment in Donghu Lake [D]. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2006: 29–35 (in Chinese)
- [37] 王少博, 王维民, 郭亚楠, 等. 重金属镉和铬对草鱼苗的急性慢性毒性效应[J]. 兰州大学学报: 自然科学版, 2007, 43(4): 60–64
- Wang S B, Wang W M, Guo Y N. Acute and chronic toxicity of chromium and cadmium on grass carp fries (*Ctenopharyngodon idellus*) [J]. Journal of Lanzhou University: Natural Sciences, 2007, 43(4): 60–64 (in Chinese)
- [38] 陈细香, 谢嘉华, 卢昌义, 等. 汞和铬对黄鳝的急性毒性研究[J]. 水利渔业, 2008, 28(2): 103–104
- [39] Benoit D A. Toxic effects of hexavalent chromium on brook trout (*Salvelinus fontinalis*) and rainbow trout (*Salmo gairdneri*) [J]. Water Research, 1976, 10(6): 497–500
- [40] Larrain A, Riveros A, Bay-Schmith E, et al. Evaluation of three larval instars of the midge *Chironomus petiolatus* as bioassay tools using a computationally intensive statistical algorithm [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1997, 33(4): 407–414
- [41] Khangarot B S, Ray P K. Acute toxicity and toxic interaction of chromium and nickel to common guppy *Poecilia reticulata* (Peters) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1990, 44(6): 832–839

- [42] Oliveira-Filho E C , Paumgarten F. Comparative study on the acute toxicities of α , β , γ , and δ isomers of hexachlorocyclohexane to freshwater fishes [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology , 1997 , 59 (6) : 984 – 988
- [43] 刘大胜,孔强,王大榜,等. 金属离子鱼类急性毒性研究及对环境标准修订的启示意义[J]. 环境科学与管理,2010,35(4): 38 – 42
- Liu D S , Kong Q , Wang D B , et al. Fish acute toxicity of metal ions and its inspiration for environmental standards revision [J]. Environmental Science and Management , 2010 , 35(4) : 38 – 42 (in Chinese)
- [44] Svecevicus G. Acute toxicity of hexavalent chromium to European freshwater fish [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology , 2006 , 77(5) : 741 – 747
- [45] Van Den Dikkenberg R P , Canton H H , Mathijssen-Spiekman L A , et al. Usefulness of *Gasterosteus aculeatus*—the Three-Spined Stickleback—As a Test Organism in Routine Toxicity Tests [R]. Amsterdam: National Institute for Public Health and the Environment , Ministry of Health , Welfare and Sport , 1989
- [46] Van Der Putte I , Brinkhorst M A , Koeman J H. Effect of pH on the acute toxicity of hexavalent chromium to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) [J]. Aquatic Toxicology , 1981 , 1(2) : 129 – 142
- [47] Buhl K J , Hamilton S J. Relative sensitivity of early life stages of arctic grayling , coho salmon , and rainbow trout to nine inorganics [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety , 1991 , 22(2) : 184 – 197
- [48] White A M. The toxicity of hexavalent chromium (Cr6 +) to twenty-one species aquatic animals native to Ohio [D]. Waukesha: John Carroll University , University Heights , 1983: 13
- [49] Gendusa T C , Beitinger T L , Rodgers J H. Toxicity of hexavalent chromium from aqueous and sediment sources to *Pimephales promelas* and *Ictalurus punctatus* [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology , 1993 , 50(1) : 144 – 151
- [50] Bailey H C , Liu D. *Lumbriculus variegatus* , a benthic oligochaete , as a bioassay organism [C]. Philadelphia : Aquatic Toxicology and Hazard Assessment , 3rd Symposium , ASTM STP 707 , 1980 , PA: 205 – 215
- [51] Ewell W S , Gorsuch J W , Kringle R O , et al. Simultaneous evaluation of the acute effects of chemicals on seven aquatic species [J]. Environmental Toxicology and Chemistry , 1986 , 5(9) : 831 – 840
- [52] 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 chensiensis* tadpoles [J]. Journal of Northeast Normal University: Natural Science Edition , 2007 , 39(2) : 116 – 121 (in Chinese)
- [53] 王维君. 铬对中国林蛙(*Rana chensiensis*) 幼体的毒性效应[D]. 西安: 陕西师范大学,2006: 18 – 23
- Wang W J. Toxic effect of chromium on *Rana chensiensis* tadpole [D]. Xian: Shanxi Normal University , 2006: 18 – 23(in Chinese)
- [54] Chin H C , Chou F F. Acute chromium toxicity of the freshwater mussel , *Hyriopsis cumingii* Lea [J]. Nan-Ching Ta Hsueh Hsueh PaoTsu Jan K' o Hsueh Pan , 1978 , 4: 96 – 101
- [55] Khangarot B S , Ray P K. Sensitivity of freshwater pulmonate snails , *Lymnaea luteola* L. to heavy metals [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology , 1988 , 41(2) : 208 – 213
- [56] Rathore R S , Khangarot B S. Effects of temperature on the sensitivity of sludge worm *Tubifex tubifex* Muller to selected heavy metals [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety , 2002 , 53(1) : 27 – 36
- [57] Khangarot B S. Toxicity of metals to a freshwater tubificid worm , *Tubifex tubifex* (Muller) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology , 1991 , 46 (6) : 906 – 912
- [58] Reynoldson T B , Rodriguez P , Madrid M M. A comparison of reproduction , growth and acute toxicity in two populations of *Tubifex tubifex* (Muller , 1774) from the North American Great Lakes and Northern Spain [J]. Hydrobiologia , 1996 , 334(1-3) : 199 – 206
- [59] Wong C K , Pak A P. Acute and subchronic toxicity of the heavy metals copper , chromium , nickel , and zinc , individually and in mixture , to the freshwater copepod *Mesocyclops pehpeiensis* [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology , 2004 , 73(1) : 190 – 196
- [60] Wong C K. Effects of chromium , copper , nickel , and zinc on survival and feeding of the cladoceran *Moina macrocopa* [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology , 1992 , 49(4) : 593 – 599
- [61] Elnabarawy M T , Welter A N , Robideau R R. Relative sensitivity of three daphnid species to selected organic and inorganic chemicals [J]. Environmental Toxicology and Chemistry , 1986 , 5(4) : 393 – 398
- [62] Spehar R L , Fiandt J T. Acute and chronic effects of water quality criteria-based metal mixtures on three aquatic species [J]. Environmental Toxicology and Chemistry ,

- 1986, 5(10): 917–931
- [63] Cowgill U M, Milazzo D P. The response of the three brood *Ceriodaphnia* test to fifteen formulations and pure compounds in common use [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1991, 21(1): 35–40
- [64] 庄德辉. 重铬酸钾对方形网纹溞的毒性研究[J]. 环境科学学报, 1994, 14(3): 335–340
- Zhuang D H. Toxicity of $K_2Cr_2O_7$ to *Ceriodaphnia quadrangula* (O. F. Muller) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1994, 14(3): 335–340 (in Chinese)
- [65] 吕耀平, 李小玲, 贾秀英. Cr^{6+} , Mn^{7+} 和 Hg^{2+} 对青虾的毒性和联合毒性研究[J]. 上海水产大学学报, 2007, 16(6): 549–554
- Ly Y P, Li X L, Jia X Y. Study on the acute toxicity and joint toxicity of Cr^{6+} , Mn^{7+} and Hg^{2+} on the *Macrobrachium nipponense* [J]. Journal of Shanghai Fisheries University, 2007, 16(6): 549–554 (in Chinese)
- [66] 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* post larva [J]. Journal of Shanghai Fisheries University, 2002, 11(3): 203–207 (in Chinese)
- [67] Baudouin M F, Scoppa P. Acute toxicity of various metals to freshwater zooplankton [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1974, 12(6): 745–751
- [68] Jop K M, Rodgers J H, Price E E, et al. Renewal device for test solutions in *Daphnia toxicity tests* [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1986, 36(1): 95–100
- [69] Call D J, Brooke L T, Ahmad N, et al. Aquatic Pollutant Hazard Assessments and Development of a Hazard Prediction Technology by Quantitative Structure-Activity Relationships; Second Quaterly Report, US EPA Cooperative Agreement No. CR 809234-01-0 [R]. Superior: Center for Lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin-Superior, 1981
- [70] Guilhermino L, Diamantino T C, Ribeiro R, et al. Suitability of test media containing EDTA for the evaluation of acute metal toxicity to *Daphnia magna* Straus [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1997, 38(3): 292–295
- [71] 吴永贵, 袁玲, 黄建国. Cr^{6+} 的隆线溞趋光指数与 LC_{50} 急性毒性的比较[J]. 环境科学学报, 2004, 24(5): 905–909
- Wu Y G, Yuan L, Huang J G. Comparison of phototaxis index with acute toxicity test (LC_{50}) using *Daphnia carinata* [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, 24(5): 905–909 (in Chinese)
- [72] Arkhipchuk V V, Blaise C, Malinovskaya M V. Use of hydra for chronic toxicity assessment of waters intended for human consumption [J]. Environmental Pollution, 2006, 142(2): 200–211
- [73] Khangarot B S, Ray P K. Sensitivity of toad tadpoles, *Bufo melanostictus* (Schneider), to heavy metals [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1987, 38(3): 523–527
- [74] Holland G. Toxic effects of organic and inorganic pollutants on young salmon and trout [R]. State of Washington Department of Fisheries, Research Bulletin, 1960, wa: 263
- [75] 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
- [76] Cearley J E. Toxicity and bioconcentration of cadmium, chromium, and silver in *Micropterus salmonides* and *Lepomis macrochirus* [D]. Oklahoma City: University of Oklahoma, 1971: 76
- [77] Drummond R A, Olson G F. Response of Brook Trout (*Salvelinus fontinalis*) Exposed to Four Metals and Four Pesticides [R]. Duluth: USEPA, 1987
- [78] 张云美, 潘永全, 徐惠, 等. 在亚慢性毒性试验中应用红剑鱼, 孔雀鱼和食蚊鱼的效果观察[J]. 医学动物防制, 2007, 23(5): 333–335 383
- Zhang Y M, Pan Y Q, Xu H, et al. Application of *Xiphophorus helleri*, *Poecilia* and *Gambusia affinis* in sub-chronic toxicity test [J]. Journal of Medical Pest Control, 2007, 23(5): 333–335, 383 (in Chinese)
- [79] Abbasi S A, Baji V, Madhavan K, et al. Impact of chromium (VI) on catfish *Wallago attu* [J]. Indian Journal of Environmental Health, 1991, 33(3): 336–340
- [80] Hickey C W. Sensitivity of four New Zealand cladoceran species and *Daphnia magna* to aquatic toxicants [J]. New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research, 1989, 23(1): 131–137
- [81] Diamantino T C, Guilhermino L, Almeida E, et al. Toxicity of sodium molybdate and sodium dichromate to *Daphnia magna* Straus evaluated in acute, chronic, and acetylcholinesterase inhibition tests [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2000, 45(3): 253–259

- [82] Enserink L, De La Haye M, Maas H. Reproductive strategy of *Daphnia magna*: Implications for chronic toxicity tests [J]. *Aquatic Toxicology*, 1993, 25(1): 111–123
- [83] 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, 82(3): 317–321
- [84] St Laurent D, Blaise C, Macquarrie P, et al. Comparative assessment of herbicide phytotoxicity to *Selenastrum capricornutum* using microplate and flask bioassay procedures [J]. *Environmental Toxicology and Water Quality*, 1992, 7(1): 35–48
- [85] Hickey C W, Blaise C, Costan G. Microtesting appraisal of ATP and cell recovery toxicity end points after acute exposure of *Selenastrum capricornutum* to selected chemicals [J]. *Environmental Toxicology and Water Quality*, 1991, 6(4): 383–403
- [86] Mayer P, Frickmann J, Christensen E R, et al. Influence of growth conditions on the results obtained in algal toxicity tests [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(6): 1091–1098
- [87] Rojickova R, Marsalek B. Selection and sensitivity comparisons of algal species for toxicity testing [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(14): 3329–3338
- [88] Beuffe H. Experimental Design Based on the Variations of DCMU Enhanced Fluorescence for Short-Term Acute Toxicity Screening [R]. [S.l.]: OECD-IRCHA, 1987
- [89] Kuhn R, Pattard M. Results of the harmful effects of water pollutants to green algae (*Scenedesmus subspicatus*) in the cell multiplication inhibition test [J]. *Water Research*, 1990, 24(1): 31–38
- [90] Buhler D R, Stokes R M, Caldwell R S. Tissue accumulation and enzymatic effects of hexavalent chromium in rainbow trout (*Salmo gairdneri*) [J]. *Journal of the Fisheries Board of Canada*, 1977, 34(1): 9–18
- [91] Fromm P O, Stokes R M. Assimilation and metabolism of chromium by trout [J]. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1962, 34(11): 1151–1155
- [92] CSIRO (Australia's Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation). A Flexible Approach to Species Protection [R/OL]. (2002-10-07) [2013-07-29]. <http://www.cmis.csiro.au/envir/burrliz>
- [93] 冯承莲, 吴丰昌, 赵晓丽, 等. 水质基准研究与进展 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2012, 42(5): 646–656
- Feng C L, Wu F C, Zhao X L, et al. Water quality criteria research and progress [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2012, 42(5): 646–656 (in Chinese) ◆

美国环保署撤销针对 4 种物质的重要新用途规则

2014 年 4 月 16 日 来源: 美国环保署

美国环保署(EPA)撤销了其在 2 月份基于快速直接最终法规制定程序颁布的 35 项重要新用途规则中的 4 项。

这 4 项重要新用途规则涵盖下列物质:

MDI 改性聚亚烷基乙二醇;

丙烯酸酯聚合物与聚异氰酸酯的反应产物;

1,3-苯二甲酸与 1,4-苯二甲酸、1,4-二甲基 1,4-苯二甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、十二烷二酸、1,2-乙二醇、己二酸、1,6-己二醇、烷二醇酯的聚合物;

芳香族异氰酸酯; 以及亚甲基二异氰酸酯与聚丙二醇和二醇类物质的聚合物。

美国环保署表示,收到了“打算提交负面意见”的通知,因此,有义务撤销这些通过快速程序颁布的规则。

美国环保署打算在近期基于一项独立的通知和评议程序为这 4 种物质提议新的重要新用途规则,该署在一份《联邦公报》公告中表示。

引自《化学品安全信息周报》2014 年第 17 期总第 281 期(中国检验检疫科学研究院化学品安全研究所编译)