

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于虚拟撞击原理的固定源 PM ₁₀ /PM _{2.5} 采样器的研制	蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)
1992~2012 年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素	郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)
青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究	陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)
化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析	李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)
烧结过程 NO _x 和 SO ₂ 形成规律及烧结料组成对 NO _x 排放的影响	任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)
废茶活性炭脱硫酸脱硝性能的应用研究	宋磊, 张彬, 邓文 (3674)
黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响	苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)
海河流域河流生态系统健康评价	郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)
台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析	刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)
山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究	包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)
岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例	王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)
岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价	蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)
废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险	陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)
海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价	王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)
大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素	杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)
辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究	邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)
伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响	刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)
地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究	陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)
地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟	白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)
茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能	万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)
紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨	王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)
水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性	彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)
二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯甲酸的研究	王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)
碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响	谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)
城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究	佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)
快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估	韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)
重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试	杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)
应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量	李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)
植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化	李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)
硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响	唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)
外生菌根真菌对 Al ³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应	张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)
长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究	黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳伟堂, 苏建强 (3869)
外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究	左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)
污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究	郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)
热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响	李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)
O ₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响	杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)
施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响	李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)
¹³ C ₂ O ₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响	陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)
表面活性剂 <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解	陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)
耐高氮氨异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能	信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)
微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定	吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)
电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析	王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)
铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型	王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)
天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价	马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)
水生生物基准推导中物种选择方法研究	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)
生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究	李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)
金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能	牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)
CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究	查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)
生物毒性检测在水质安全评价中的应用	徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)
某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析	周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)
北京市再生水利用生态环境效益评估	范育鹏, 陈卫平 (4003)
我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建	王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)
环境损害评估: 构建中国制度框架	张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)
《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)	

铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型

王万宾, 陈莎, 吴敏*, 赵婧

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 环境土壤科学重点实验室, 昆明 650500)

摘要: 试验配置不同胡敏酸浓度(DOC浓度为0.05、0.5、1、2、4 mg·L⁻¹)下, 分别对草鱼及花鲢进行铜的一系列96 h生物急性毒性试验, 结果表明DOC浓度与LC₅₀呈正相关关系, 此与生物配体模型描述一致. 利用两鱼种(Fathead minnow、Rainbow trout)的生物配体模型预测草鱼及花鲢的LC₅₀, 得出平均绝对偏差分别为591.2、157.14 μg·L⁻¹及728.18、91.24 μg·L⁻¹. 在生物配体模型(biotic ligand model, BLM)铜形态分布平台下, 得到草鱼及花鲢的LA₅₀(以湿重计)依次为10.960 nmol·g⁻¹和3.978 nmol·g⁻¹. 通过校正草鱼及花鲢的LA₅₀, 得出平均绝对偏差依次为280.52 μg·L⁻¹和92.25 μg·L⁻¹, 预测性能显著提高. 基于所确立的LA₅₀, 通过搜集草鱼及花鲢的毒性数据, 预测其LC₅₀, 得到平均绝对偏差分别为252.37 μg·L⁻¹和50.26 μg·L⁻¹, 此证实基于生物配体模型的毒性预测具有一定的实用性.

关键词: 草鱼; 花鲢; 生物配体模型; 预测; 铜; LA₅₀

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3947-05 DOI: 10.13227/j.hjkk.2014.10.043

Predicting Copper Toxicity to *Hypophthalmichthys molitrix* and *Ctenopharyngodon idellus* Based on Biotic Ligand Model

WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, ZHAO Jing

(Key Laboratory of Environmental Soil Science, Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: A series of 96 h copper acute toxicity experiments were conducted with *Ctenopharyngodon idellus* and *Hypophthalmichthys molitrix* under different concentrations of DOC [$\rho(\text{DOC})$ 0.05, 0.5, 1, 2, 4 mg·L⁻¹]. Higher DOC resulted in a reduction of toxicity, which was in line with the concepts of the biotic ligand model (BLM). It was concluded that the mean absolute deviation (MAD) of LC₅₀ with *Ctenopharyngodon idellus* and *Hypophthalmichthys molitrix* was 591.2, 157.14 μg·L⁻¹ and 728.18, 91.24 μg·L⁻¹, respectively, by the prediction of copper BLM developed for Fathead minnow and Rainbow trout. Based on speciation analysis of biotic ligand model, it was shown that LA₅₀ values of *Ctenopharyngodon idellus* and *Hypophthalmichthys molitrix* were 10.960 and 3.978 nmol·g⁻¹, respectively. Then the MAD values became 280.52 and 92.25 μg·L⁻¹ for *Ctenopharyngodon idellus* and *Hypophthalmichthys molitrix* using the normalized LA₅₀. Finally by searching toxicity data in literature, the MAD values on *Ctenopharyngodon idellus* and *Hypophthalmichthys molitrix* were 252.37 and 50.26 μg·L⁻¹, successively. This result verified that the toxicity prediction based on biotic ligand model was practical.

Key words: *Ctenopharyngodon idellus*; *Hypophthalmichthys molitrix*; biotic ligand model (BLM); prediction; copper; LA₅₀

生物配体模型(biotic ligand model, BLM)用于解释及预测水化学环境中重金属对水生生物(鱼类、藻类等)的急性毒性影响, 特别是水质参数变化对重金属生物有效性的影响^[1]. 当前, 生物配体模型已被广泛用于各类水体中(河流、湖泊等)的重金属对生物体毒性的预测^[2-7], 并且取到较好的预测效果, 已被美国环保署采纳为水质基准及生态风险评价方法. 但是, 针对不同的物种及应用于不同特性的水体^[8, 9](比如硬度、DOC、富营养化等), 生物配体模型需经过一些参数的校正. 不同的物种其LA₅₀相差较大^[10-12], 所以试验确立LA₅₀尤为重要. 草鱼及花鲢均为地表水环境中分布较广泛的鱼类, 其中鲢是典型的滤食性鲤科鱼类^[13], 已被广泛用于水质的调控及鱼塘养殖; 而草鱼是

我国重要的淡水经济鱼种, 已为生活食用常见鱼种. 铜对水体的污染及生物的威胁越来越受到关注, 因此建立铜对草鱼及花鲢的毒性预测模型较为重要. 本研究基于一般水环境参数, 在不同胡敏酸浓度的条件下, 进行铜对草鱼及花鲢的96h急性毒性试验. 在Biotic Ligand Model Windows Interface, Version 2.2.3铜形态分布平台下对草鱼及花鲢的LA₅₀进行修改, 预测精度明显提升. 为验证所确立的LA₅₀的准确性, 通过文献搜索铜对花

收稿日期: 2014-03-28; 修订日期: 2014-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41303092); 国际铜协会研究项目(ENV-25686 A-02 YEAR 2013)

作者简介: 王万宾(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为BLM在地表水中的应用, E-mail: wanbinwang520@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: minwup@hotmail.com

鲢及草鱼的 96h 毒性数据 (LC_{50}), 基于其 LA_{50} 预测其 LC_{50} , 预测结果较吻合. 基于生物配体模型的草鱼及花鲢的急性毒性预测将为河流及湖泊等不同水化学特征中的铜的生态基准建立及生态风险评估提供理论依据, 以期为保护我国淡水鱼种的生态安全提供重要参考.

1 材料与方法

1.1 急性毒性试验材料

草鱼及花鲢购自云南陆良水产养殖厂, 其鱼苗大小分别为: 花鲢 ($2.15 \text{ cm} \pm 0.05 \text{ cm}$, $0.15 \text{ g} \pm 0.02 \text{ g}$), 草鱼 ($3.35 \text{ cm} \pm 0.25 \text{ cm}$, $0.62 \text{ g} \pm 0.08$

g). 试验用鱼在玻璃箱中驯养 7 d 以上, 暂养期间活动正常, 无病, 死亡率低于 5% 方可进行试验. 试验前 1 d 停止投饵, 选择身体健康, 反应灵敏, 大小基本一致的幼鱼随机分组. 试验选用 CuSO_4 为毒性物质. 水质参数配置所需的 CaCl_2 、 KCl 、 MgSO_4 、 NaHCO_3 等均为分析纯. 试验用水均为纯净水. 96h 急性毒性试验器材为 3 L 的烧瓶.

1.2 急性毒性试验条件及方法

本研究急性毒性试验水质条件参考一般地表水水化学特征, 而 DOC 采用不同浓度特征, 这是因为 DOC 对铜的生物有效性影响较大^[14, 15]. 草鱼及花鲢的试验水质条件见表 1.

表 1 毒性试验水质参数

Table 1 Water quality parameters for toxicity tests

物种	$T^1)/^{\circ}\text{C}$	pH	HA /mg·L ⁻¹	Ca /mg·L ⁻¹	Mg /mg·L ⁻¹	Na /mg·L ⁻¹	K /mg·L ⁻¹	SO_4^{2-} /mg·L ⁻¹	Cl /mg·L ⁻¹	HCO_3^- /mg·L ⁻¹
<i>Hypophthalmichthys molitrix</i>	21.0	8.1	0.05	44.90	10.73	69.50	10.00	42.92	88.80	138.58
	21.0	8.3	1.0	44.90	10.73	69.50	10.00	42.92	88.80	138.58
	21.0	8.3	0.5	44.90	10.73	69.50	10.00	42.92	88.80	138.58
	21.0	8.3	2.0	44.90	10.73	69.50	10.00	42.92	88.80	138.58
	21.0	8.3	4.0	44.90	10.73	69.50	10.00	42.92	88.80	138.58
<i>Ctenopharyngodon idellus</i>	22.0	7.9	4.0	44.90	10.73	70.65	10.00	42.92	88.80	138.58
	22.1	8.0	2.0	44.90	10.73	61.45	10.00	42.92	88.80	138.58
	22.3	7.9	1.0	44.90	10.73	56.85	10.00	42.92	88.80	138.58
	21.0	7.9	0.5	44.90	10.73	54.55	10.00	42.92	88.80	138.58
	21.0	7.9	0.05	44.90	10.73	52.25	10.00	42.92	88.80	138.58

试验方法参照 (GB/T 13267-91)《水质物质对淡水鱼(斑马鱼)急性毒性测定方法》和 OECD 生物毒性测试方法中鱼的急性毒性试验 (Fish, Acute Toxicity Test. OECD Guideline For Testing Of Chemicals, 203, Adopted: 17.07.92) 进行.

1.3 数据处理及评价方法

急性毒性值 LC_{50} 处理方法为 Trimmed Spearman-Kärber Method^[16]. 预测误差接受范围为 $0.5 < \text{predicted/observed value (P/O)} < 2$. 平均绝对偏差 (mean absolute deviation) 定义为:

$$\text{MAD} = \frac{\sum_{i=1}^n |P - O|}{n}$$

式中, P 代表 predicted value, O 代表 observed value, n 代表预测量. 半致死浓度 (dissolved LC_{50} , LC_{50}) 及半致死累积量 (LA_{50}) 的预测均在 Biotic Ligand Model Windows Interface, Version 2.2.3 平台下完成^[17]. 毒性数据搜索试验条件为试验标准稀释水, 此有利于文献未提供的一些水质参数的校正.

2 结果与讨论

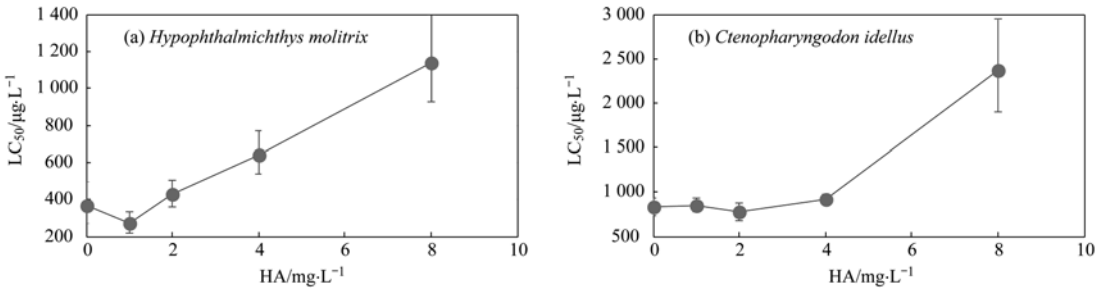
2.1 急性毒性试验结果

在不同 HA 浓度下, 铜对花鲢、草鱼的 LC_{50} 值变化见图 1. 从中可知, 随着 HA 浓度的增加, LC_{50} 也呈现增加的趋势, 表明铜对草鱼及花鲢的毒性减小是因为 HA 与铜的络合作用. 另外, 仍可发现同等条件下, 花鲢的 LC_{50} 值小于草鱼的 LC_{50} 值, 这表明花鲢对铜更为敏感.

2.2 草鱼及花鲢的 LA_{50} 的确立

生物配体模型的基本假设为系统的水化学处于平衡状态, 金属可以和无机配体、溶解性有机物质发生络合作用. 金属在鱼鳃上积累引起毒性效应, 其它共存阳离子 (Ca、Mg 等) 在生物配体 (鱼鳃) 表面与有毒形态金属存在竞争作用^[18]. 可以利用热力学原理和条件结合常数计算系统中不同形态金属的浓度, 同样可以通过金属对生物的急性毒性数据, 获得该种金属对生物的 LA_{50} .

生物配体模型中 LA_{50} 假设是一个固定值, 与水



黑点为 LC₅₀ 值,条状线为其显著性水平 0.05 下的置信区间

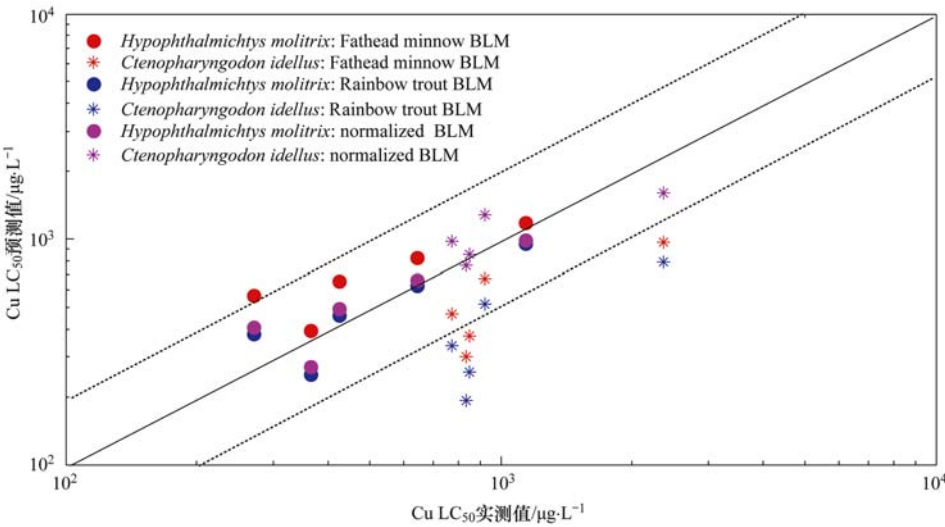
图 1 不同 HA 浓度下的 LC₅₀ 值

Fig. 1 LC₅₀ value under different concentration of HA

化学性质无关^[19]. 由此知对于某一物种来说, LA₅₀ 是一个确定值, 其为引起该生物物种 50% 死亡率时吸附于生物配体上(鱼鳃)的重金属的量, 反映了生物对金属毒性的敏感程度. 所以 LA₅₀ 是物种的标识, 因物种而异, 此值的确定在模型建立中至关重要. 其确定方法为: 通过金属对生物的急性毒性试验获得特定水质条件下某一生物的 LC₅₀, 利用生物配体模型的形态分析功能“Speciation”, 可以获得该水质条件下各种有效态金属与生物配体形成配合物的量, 其和即是该生物的 LA₅₀^[20].

为验证不同物种需对其 LA₅₀ 进行校正, 本研究

基于 Fathead minnow、Rainbow trout 的 BLM, 在毒性试验水质条件下进行草鱼及花鲢的 LC₅₀ 预测, 结果显示 MAD 值分别为 591.2、157.14 µg·L⁻¹ 和 728.18、91.24 µg·L⁻¹. 从上可以看出, 基于 Rainbow trout 的 BLM 对花鲢的预测效果较好, 其余均较差(图 2). 在生物配体模型(BLM)铜形态分布平台下, 得到草鱼及花鲢的 LA₅₀(以湿重计, 下同)依次为 10.960 nmol·g⁻¹ 和 3.978 nmol·g⁻¹, 花鲢与 Rainbow trout 的 LA₅₀ 相近(表 2). 通过校正草鱼及花鲢的 LA₅₀, 得出平均 MAD 依次为 280.52 µg·L⁻¹ 和 92.25 µg·L⁻¹, 平均绝对偏差显著减小(图 2), 表明此 LA₅₀ 值有效.



虚线代表 0.5 < P/O < 2 的范围

图 2 两物种的预测值与实测值比较

Fig. 2 Log-log plots of predicted versus observed copper concentrations associated with the 50% of mortality (LC₅₀) for two species

2.3 基于生物配体模型的草鱼及花鲢的毒性预测评价

在 Biotic Ligand Model 中, LA₅₀ 为关键参数, 不同的物种有着不同的 LA₅₀. 本研究通过毒性试验确

立了花鲢及草鱼的 LA₅₀ 值, 并在试验条件下对其进行验证, 结果显示 LA₅₀ 值较为准确.

本研究所建模型其余参数为模型默认值, 主要参数见表 2. 从中可知, 模型默认中针对不同的物

种,这些参数仍不变. 本研究通过对 LA_{50} 的校正,然后通过试验的验证,证明这些参数默认值有效. 这也间接的证明了模型中除 LA_{50} 外其余参数选择默认值是合理的.

当然,基于生物配体模型的草鱼及花鲢的毒性预测模型仍需与其他研究人员的毒性试验相吻合. 本研究搜索到关于草鱼及花鲢的毒性数据见表 3^[21, 22].

表 2 BLM 主要参数值

Table 2 Key parameters of BLM				
参数	Fathead minnow	<i>D. magna</i>	<i>D. pluex</i>	Rainbow trout
P_{Cu-HA}	1.5	1.5	1.5	1.5
lgK_{BL-Cu}	7.4	7.4	7.4	7.4
$lgK_{BL-CuOH}$	-1.3	-1.3	-1.3	-1.3
LA_{50}	5.48	0.119	0.047	3.70

表 3 毒性数据

Table 3 Toxicity data in literature											
物种	$T/^{\circ}C$	pH	HA / $mg \cdot L^{-1}$	Ca / $mg \cdot L^{-1}$	Mg / $mg \cdot L^{-1}$	Na / $mg \cdot L^{-1}$	K / $mg \cdot L^{-1}$	SO_4^{2-} / $mg \cdot L^{-1}$	Cl / $mg \cdot L^{-1}$	HCO_3^{-} / $mg \cdot L^{-1}$	LC_{50} / $mg \cdot L^{-1}$
<i>Hypophthalmichthys molitrix</i>	24.5	7.4	0.5	1.75	1.51	3.28	0.26	10.20	0.24	14.00	39
	24.5	7.4	0.5	6.99	6.06	13.10	1.05	40.70	0.95	27.75	67
	24.5	7.4	0.5	23.14	20.07	43.54	3.48	135.19	3.15	97.29	307
	24.5	7.4	0.5	41.85	36.30	78.75	6.30	244.50	5.70	204.00	460
	26.0	7.54	1.6	1.75	1.51	3.28	0.26	10.20	0.24	1.70	180
<i>Ctenopharyngodon idellus</i>	24.5	7.4	0.5	1.75	1.51	3.28	0.26	10.20	0.24	14.00	31
	24.5	7.4	0.5	6.99	6.06	13.10	1.05	40.70	0.95	27.75	41
	24.5	7.4	0.5	23.14	20.07	43.54	3.48	135.19	3.15	97.29	296
	24.5	7.4	0.5	41.85	36.30	78.75	6.30	244.50	5.70	204.00	452

表 3 中,温度,pH,碱度仍为毒性数据文献里的试验值,其余水质参数利用美国环保署的关于标准稀释水的校准标准进行校正^[23]. 利用所建模型进行验证,结果见图 3.

的毒性分析,为保护草鱼及花鲢做出定量分析.

3 结论

(1)通过不同 HA 浓度下的急性毒性试验,得出 HA 浓度越高, LC_{50} 值越大. DOC 能有效降低铜对水生生物的生物有效性.

(2)基于生物配体模型铜形态分布分析,通过试验及文献中的数据验证,得出草鱼及花鲢的 LA_{50} 分别为 $10.960 \text{ nmol} \cdot g^{-1}$ 和 $3.978 \text{ nmol} \cdot g^{-1}$,此值合理准确.

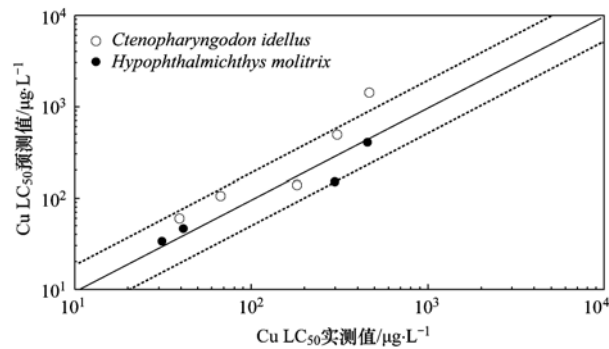
(3)基于一系列试验及文献毒性数据,最终验证基于生物配体模型的铜对草鱼及花鲢的毒性预测有效,预测精度较高,可加以推广应用.

致谢: 国际铜业协会 Jennifer Yang 和 Benny Lu 提供了有益的建议和鼎力支持,特此感谢.

参考文献:

[1] Di Toro D M, Allen H E, Bergman H L, *et al.* Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. technical basis [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, **20** (10): 2383-2396.

[2] Hayashi T I. Applying biotic ligand models and Bayesian techniques: ecological risk assessment of copper and nickel in Tokyo rivers [J]. Integrated Environmental Assessment and



虚线代表 $0.5 < P/O < 2$ 的范围

图 3 两物种的预测值与实测值比较

Fig. 3 Log-log plots of predicted versus observed copper concentrations associated with the 50% of mortality (LC_{50}) for two species

从图 3 可知,基于生物配体模型的草鱼及花鲢的毒性预测可靠,预测值在可接受范围之内,平均绝对偏差分别为 $252.37 \text{ } \mu g \cdot L^{-1}$ 和 $50.26 \text{ } \mu g \cdot L^{-1}$. 经过以上的论证分析,基于生物配体模型的花鲢及草鱼的毒性预测模型可应用于自然地表水中关于铜

- Management, 2013, **9**(1): 63-69.
- [3] Arnold W R, Santore R C, Cotsifas J S. Predicting copper toxicity in estuarine and marine waters using the biotic ligand model[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, **50**(12): 1634-1640.
- [4] Constantino C, Scrimshaw M, Comber S, *et al.* An evaluation of biotic ligand models predicting acute copper toxicity to *Daphnia magna* in wastewater effluent[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2011, **30**(4): 852-860.
- [5] Natale O E, Leis M V. Biotic ligand model estimation of copper bioavailability and toxicity in the Yacretá Reservoir on the Paraná River [J]. Lakes & Reservoirs: Research & Management, 2008, **13**(3): 231-244.
- [6] Villavicencio G, Urrestarazu P, Carvajal C, *et al.* Biotic ligand model prediction of copper toxicity to daphnids in a range of natural waters in Chile [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005, **24**(5): 1287-1299.
- [7] Casares M V, De Cabo L I, Seoane R S, *et al.* Measured copper toxicity to *Cnesterodon decemmaculatus* (Pisces; Poeciliidae) and predicted by biotic ligand model in Pilcomayo river water: a step for a cross-fish-species extrapolation[J]. Journal of Toxicology, 2012, 2012: Article ID 849315, doi: 10.1155/2012/849315.
- [8] Chen H, Zheng B H, Wu F C, *et al.* Dissolved organic carbon-a practical consideration in application of biotic ligand models in Chinese waters [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(23): 9835-9836.
- [9] Feng C L, Wu F C, Zheng B H, *et al.* Biotic ligand models for metals-a practical application in the revision of water quality standards in China [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(20): 10877-10878.
- [10] De Schamphelaere K A C, Heijerick D G, Janssen C R. Cross-phylum comparison of a chronic biotic ligand model to predict chronic toxicity of copper to a freshwater rotifer, *Brachionus calyciflorus* (Pallas) [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, **63**(2): 189-195.
- [11] De Schamphelaere K A C, Janssen C R. Cross-phylum extrapolation of the *Daphnia magna* chronic biotic ligand model for zinc to the snail *Lymnaea stagnalis* and the rotifer *Brachionus calyciflorus*[J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(22): 5414-5422.
- [12] Schlegat C E, Van Genderen E, De Schamphelaere K A C, *et al.* Cross-species extrapolation of chronic nickel biotic ligand models[J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(24): 6148-6157.
- [13] Dong S L, Li D S, Bing X W, *et al.* Suction volume and filtering efficiency of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.) and bighead carp (*Aristichthys nobilis* Rich.) [J]. Journal of Fish Biology, 1992, **41**(5): 833-840.
- [14] De Schamphelaere K A C, Janssen C R. Effects of dissolved organic carbon concentration and source, pH, and water hardness on chronic toxicity of copper to *Daphnia magna* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, **23**(5): 1115-1122.
- [15] De Schamphelaere K A C, Vasconcelos F M, Tack F M G, *et al.* Effect of dissolved organic matter source on acute copper toxicity to *Daphnia magna* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, **23**(5): 1248-1255.
- [16] Hamilton M A, Russo R C, Thurston R V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays [J]. Environmental Science & Technology, 1977, **11**(7): 714-719.
- [17] HydroQual Inc, Mahwah N J. The biotic ligand model windows interface, version 2. 2. 3: User's guide and reference manual [Z]. April 2005.
- [18] Paquin P R, Gorsuch J W, Apte S, *et al.* The biotic ligand model: a historical overview [J]. Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology, 2002, **133**(1): 3-35.
- [19] Janssen C R, Heijerick D G, De Schamphelaere K A C, *et al.* Environmental risk assessment of metals: tools for incorporating bioavailability [J]. Environment International, 2003, **28**(8): 793-800.
- [20] Wang C, Chen H, Wu K B, *et al.* Application of the biotic ligand model to predict copper acute toxicity to Medaka fish in typical Chinese rivers [J]. Water Science and Technology, 2011, **64**(6): 1277-1283.
- [21] 周永欣, 周仁珍, 尹伊伟. 在不同水硬度下铜对草鱼、鲢和大鳞泥鳅的急性毒性 [J]. 暨南大学学报(自然科学与医学版), 1992, **13**(3): 62-67.
- [22] 张甫英, 周永欣, 周仁珍. 两种金属和两种农药对草鱼不同发育阶段的毒性效应 [J]. 环境科学学报, 1988, **8**(1): 67-71.
- [23] EPA-822-R-07-001, Aquatic life ambient freshwater quality criteria-copper[S].

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propanolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytical Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行