

杨爱江, 李江, 吴永贵, 等. 2008. 模拟酸雨对 MoO_3 生产废渣的浸出毒性及生物毒性的影响 [J]. 环境科学学报, 28(11): 2336–2342.
Yang A J, Li J, Wu Y G, et al. 2008. Leaching toxicity and biotoxicity of waste residue from MoO_3 production under simulated acid rain conditions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(11): 2336–2342.

模拟酸雨对 MoO_3 生产废渣的浸出毒性及生物毒性的影响

杨爱江¹, 李江¹, 吴永贵^{1,*}, 鄢贵权²

1. 贵州大学资源与环境工程学院实验中心, 贵阳 550003

2. 贵州科学院, 贵阳 550001

收稿日期: 2007-12-05 修回日期: 2008-04-14 录用日期: 2008-08-04

摘要: 利用理化分析、浸出毒性分析、生物毒性试验相结合研究了三氧化钼(MoO_3)生产排放的废渣在不同模拟酸雨条件下的浸出毒性及生物毒性。结果表明, 废渣浸出液中镍超标, 属于具有浸出毒性的危险废物; 同时其浸出液具有极强的生物毒性, 浸出液生物毒性由强至弱依次为 $\text{pH} = 4.5 > \text{pH} = 5.0 > \text{pH} = 5.5 > \text{pH} = 6.0 > \text{pH} = 6.5 > \text{pH} = 6.8$, 生物毒性最低的浸出液($\text{pH} = 6.8$)24 h、48 h 对隆线溞的半致死体积分数 LC_{50} 分别为 0.3775%、0.2184%。因此, 三氧化钼生产排放的废渣在堆存和运输过程中要妥善处理, 防止经雨水, 尤其是酸雨淋溶浸泡; 经浸泡后产生的废液会污染附近水体和土壤, 对环境和居民健康造成危害。

关键词: 酸雨; 三氧化钼; 废渣; 浸出毒性; 生物毒性

文章编号: 0253-2468(2008)11-2336-07 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Leaching toxicity and biotoxicity of waste residue from MoO_3 production under simulated acid rain conditions

YANG Aijiang¹, LI Jiang¹, WU Yonggui^{1,*}, YAN Guiquan²

1. Laboratory of College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003

2. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550001

Received 5 December 2007; received in revised form 14 April 2008; accepted 4 August 2008

Abstract: Physicochemical analysis, leaching toxicity test and biotoxicity tests were used to investigate the leaching toxicity and biotoxicity of waste residues from MoO_3 production under simulated acid rain conditions. The results indicated that the content of Ni from the leachate exceeded the standards and could be categorized as hazardous waste. The leachate had high acute toxicity toward *Daphnia carinata*. The acute toxicity of leachate on *D. carinata* increased as the pH of the simulated acid rain decreased from pH 6.8 to 4.5. The lowest toxicity of leachate was at pH 6.8, where the LC_{50} s after 24 h and 48 h were 0.3775% and 0.2184%, respectively. Therefore, the waste residues from MoO_3 production should be disposed of safely to avoid immersion or leaching of heavy metals during storage and transport, especially by acid rain. Otherwise, the leachate could pollute the nearby water and soil and do great harm to the local environment and people's health.

Keywords: acid rain; MoO_3 ; waste residues; leaching toxicity; biotoxicity

1 引言(Introduction)

三氧化钼的生产主要是采用钼矿(MoS_2)加硫酸直接浸出的工艺, 钼矿粉被硫酸溶解后所剩残渣即为废渣。废渣中含有镍(Ni)、锌(Zn)、铜(Cu)等

重金属, 在长期的风化淋溶作用下, 它们可能迁移释放至周边的土壤、地表水、地下水系中, 对当地环境和居民用水构成严重污染。因此, 研究三氧化钼生产排放的废渣的浸出毒性和生物毒性具有重要意义。

基金项目: 贵州省自然科学基金项目(No. QJ20072015); 贵州大学人才基金项目(No. 20050518)

Supported by the Natural Science Foundation of Guizhou Province (No. QJ20072015) and the Talent Foundation of Guizhou University (No. 20050518)

作者简介: 杨爱江(1973—), 男, 副教授; * 通讯作者(责任作者), E-mail: ygwu72@126.com

Biography: YANG Aijiang (1973—), male, associate professor; * Corresponding author, E-mail: ygwu72@126.com

水溞(*Daphnia*)属于甲壳纲、淡水枝角类的浮游水生动物,广泛地分布于池塘、江河、湖泊中,是水生食物链中的关键生物,在水生生态系统中占有极其重要的地位(何志辉,2000)。加之溞科(*Daphniidae*)浮游生物对于水体中的有害物质(重金属、农药等)比较敏感,在低浓度时就会显著影响它们的生长繁殖、行为反应、形态和生理生化过程等,使水溞成为毒理学试验的理想材料(Adema,1978;许永香等,1989;庄德辉,1994;吴永贵等,2004;Wu et al. 2007)。目前,国内外关于钼矿工业固体废渣浸出毒性及生物毒性研究报道较少(高世荣等,1986;修瑞琴,1989)。本研究中拟通过理化分析、浸出毒性分析和生物毒性试验相结合的方法,研究氧化钼生产排放的废渣的生物毒性,旨在为氧化钼生产废渣的环境影响评价及污染治理提供科学依据。

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料

实验所采用的废渣取自贵州龙里林洋钼镍有限责任公司(龙里县三元镇老堡村),随机抽样,然后均匀混合。样品经破碎,球磨再过100目分筛,用“四分法”分成约10g的试样18份,供作废渣金属全量分析和振荡浸提试验使用。

2.2 废渣金属全量分析及放射性检测

废渣金属全量分析理化分析项目中Ni、Zn、Cu、Pb、Cd、Mo6种金属采用PE5100型原子吸收光谱仪测定(美国)。先用原子吸收光谱仪测定K、Ca、Na、Mg的含量后,再根据文献(<岩石矿物分析>编写小组,1974)换算成K₂O、CaO、Na₂O、MgO的含量。Al₂O₃采用酸碱容量法测定;Fe₂O₃采用重铬酸钾滴定法测定;SiO₂采用盐酸2次蒸干脱水重量法测定;灼烧量采用马福炉950℃灼烧2h后重量法测定(<岩石矿物分析>编写小组,1974)。As、Hg用微波消解-氯化物发生-原子荧光光谱法测定。同时,用FD-3013B型智能化伽玛(γ)辐射仪(上海仁日信息科技有限公司)测定废渣的放射性(伽玛(γ))辐射剂量。

2.3 浸出毒性实验

2.3.1 浸取条件及样品保存 浸取剂采用浓硫酸稀释成不同pH值的溶液,以模拟贵州不同地区大气降雨的pH值(袁红兰,2006),依次为4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、6.8,以蒸馏水(pH=6.8)作对照(用

$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH调节)。每种浸取剂做3个平行。取10g干试样于250mL的锥形瓶,按废渣质量和浸提剂体积1:10加入浸取剂。设置振荡频率为(110±10)次·min⁻¹,于THZ-82A台式气浴恒温振荡器(上海跃进医疗器械厂)中振荡8h,静止16h。

浸出液先用慢速定量滤纸过滤,再用0.45μm微孔滤膜过滤后,存放于聚乙烯瓶中(使用前用HNO₃浸泡24h),随即测定浸出液的pH值。再将液体样品分成2份,一份加浓硝酸,使得样品中的pH<2,置于冰箱4℃下冷藏,供理化分析使用;另一份直接放冰箱于4℃冷藏,供生物毒性试验使用。

2.3.2 浸出毒性分析 废渣浸出毒性分析项目中pH、电导率和溶解氧分别用精密pH计、溶解氧测定仪和电导测试仪(上海精科仪器公司)测定;K、Ca、Na、Mg、Al、Ni、Zn、Cu、Pb、Cd、Fe、Mn金属采用WFX-110原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司)。

2.4 生物毒性试验

2.4.1 试验生物与培养 本实验采用的隆线溞(*Daphnia carinata*,Dc)为经多代孤雌生殖、纯化的单克隆纯生物株Dc42(吴永贵等,2004;Wu et al. 2007),在实验室经多代培养后用于试验。在试验前20~25d用橡皮头吸管吸取均匀一致的幼溞在温度为(20.0±0.5)℃、光照周期为14h·d⁻¹、光强为1200lx的环境下纯培养(吴永贵等,2005;Wu Y G et al. 2007)。在培养期间,每周用2.4.2节中制备的培养用水换水3次,每次换掉培养容器中水量的1/2,每日早晨8时投喂新鲜斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)浓缩液为食物,每mL为 2.0×10^5 个单细胞(De Meester, 1993;吴永贵等,2004;Wu et al. 2007)。采集出生48h的幼溞用于生物毒性试验。斜生栅藻的培养条件及培养方法参见《水质 物质对溞类(大型溞)急性毒性测定方法》(GB/T 13266-91)附录B进行。

2.4.2 试验用水 水溞培养用水为充分曝气脱氯的自来水,水温为23~24.0℃,pH为8.0~8.2,电导率为 $607\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,使用前用充氧机充氧使DO> $8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

试验溶液稀释水用《水质 物质对溞类(大型溞)急性毒性测定方法》(GB/T 13266-91)配制的人工稀释水,其pH为7.8±0.2,电导率为 $570\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,DO为 $6.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。用PHS-3C精密pH计(上海精科仪器公司)测定pH,以JPB-607型溶氧

分析仪(上海精科仪器公司)测定 DO.

2.4.3 试验设计 为正确估计正式试验时浸出液在溶液中体积浓度设置的上、下限范围,先对其进行预备试验。预备试验浓度设置为 0.1%、1%、5%、10%、20%、50%、100% 共 7 个浓度梯度,溶液用 2.4.2 节中配制的稀释水进行稀释,以稀释水为对照组,内置 2 只出生 48h 的幼蚤。按文献(ISO, 1989; 周永欣, 1989; Wu Y G et al. 2007)进行预备毒性试验,每个浓度设置 2 个平行。

正式试验时根据预备试验中 24h 试验溶液内水蚤的死亡情况,在最高全存活体积分数和最低全致死体积分数之间,确定正式试验溶液的浓度区间,然后按等对数间距设置 6 种体积分数(0.1%、0.18%、0.32%、0.56%、1%、1.8%、3.2%)及对照组(人工稀释水)(周永欣, 1989)。水溶液均用稀释水稀释,每组体积分数实验各做 5 个平行。

预备试验和正式试验均在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温环境下进行。实验过程中采用超声波加湿器(北京亚都公司)及温度湿度控制装置(北京东方公司)控制室内相对湿度为 65% $\pm 5\%$ 左右,以控制试验溶液的蒸发损失及浓度变化。

2.4.4 半致死体积分数 LC_{50} 的测定 试验容器为经清洗晾干的一次性 100mL 塑料饮水杯,试验时在每杯中盛试验溶液 40mL,用玻璃吸管随机吸取 10 只幼蚤放入试验容器内,试验期间除不喂食外,其它条件与常规培养相同。水蚤的死亡以“沉入水底,轻转容器无任何反应”为死亡判断标准(吴永贵等, 2005; Wu Y G et al. 2007),试验开始后前 12h 作连续观察,然后在 24h、48h 及 96h 对试验蚤的存活情况进行记录。

2.4.5 数据统计与分析 根据水蚤的死亡数及死亡时间利用机率值法(probit method)(孟紫强, 2000)求得 24h、48h、96 h 的 LC_{50} 值,应用最大似然(maximum likelihood)的逼近方法对毒物体积分数和受试生物组群反应比例建立模型并对其参数进行拟合,对所得各时间段的毒力回归方程进行卡方检验(吴永贵等, 2005; Wu Y G, et al. 2007)。所有的数据分析采用 DPS2000 统计分析软件包(唐启义等, 2002)进行。

3 结果(Results)

3.1 氧化钼生产废渣中主要理化指标分析

由所采样品的金属成分分析结果(表 1)可知,废渣中含有 Ni、Cd 和 Pb 等第一类环境污染物,Mn、

Cu 和 Zn 等第二类环境污染物,可能会形成潜在环境污染。钼矿粉(MoS_2)被硫酸溶解后所剩残渣中含有一定量的镍和少量重金属,同时废渣具有一定的放射性,伽玛(γ)辐射剂量率为 $0.21 \mu\text{Sv} \cdot \text{h}^{-1}$,在长期的风化淋溶作用下它们可能迁移释放至周边的土壤、地表水、地下水系中,对当地环境和居民用水构成严重污染。因此,三氧化钼生产排放的废渣可能具有较高的浸出毒性和较强的生物毒性。

表 1 废渣金属成分分析结果

Table 1 Analytical results of the main metallic components in waste residue

成分	质量分数	成分	质量分数
SiO_2	39.12%	Ni	1.34%
Al_2O_3	8.63%	Zn	0.25%
Fe_2O_3	15.81%	Cu	0.11%
CaO	12.42%	Pb	0.072%
MgO	0.85%	Cd	0.004%
MnO	0.045%	Mo	0.003%
K ₂ O	1.56%	As	0.0005%
Na_2O	0.072%	Hg	0.0007%
灼烧量	18.89%		

3.2 不同酸雨条件对浸出液中金属质量浓度及酸度的影响

图 1 显示了不同酸雨对废渣释放 Cu、Ni、Zn、Mn、Fe、Pb、Cd 的影响,混合前后 2 曲线的变化趋势基本上一致,除 Pb 外其余 6 种元素的质量浓度随酸雨酸度减小而降低,Pb 的质量浓度则相反,随酸度减小而上升。这说明,废渣中 Pb 易溶于中性溶液,其余 6 种金属易溶于酸性溶液。王晓蓉等(1989)研究了提取剂 pH 对沉积物释放重金属(Cu、Zn、Mn、Cd)的影响,彭德姣等(2006)研究了硫酸锰废渣中 Mn、Cd 的浸出特性,均与本研究结果类似。图 1c、1d 显示,混合后 pH 值的变化会引起 Zn 和 Mn 质量浓度发生变化。

由图 2 可知,不同酸雨对浸出液的 pH 无较大影响,说明固体样品本身存在较强的缓冲体系;致使 6 种浸出液的 pH 值集中在 4.16 左右(标准偏差为 0.06)。

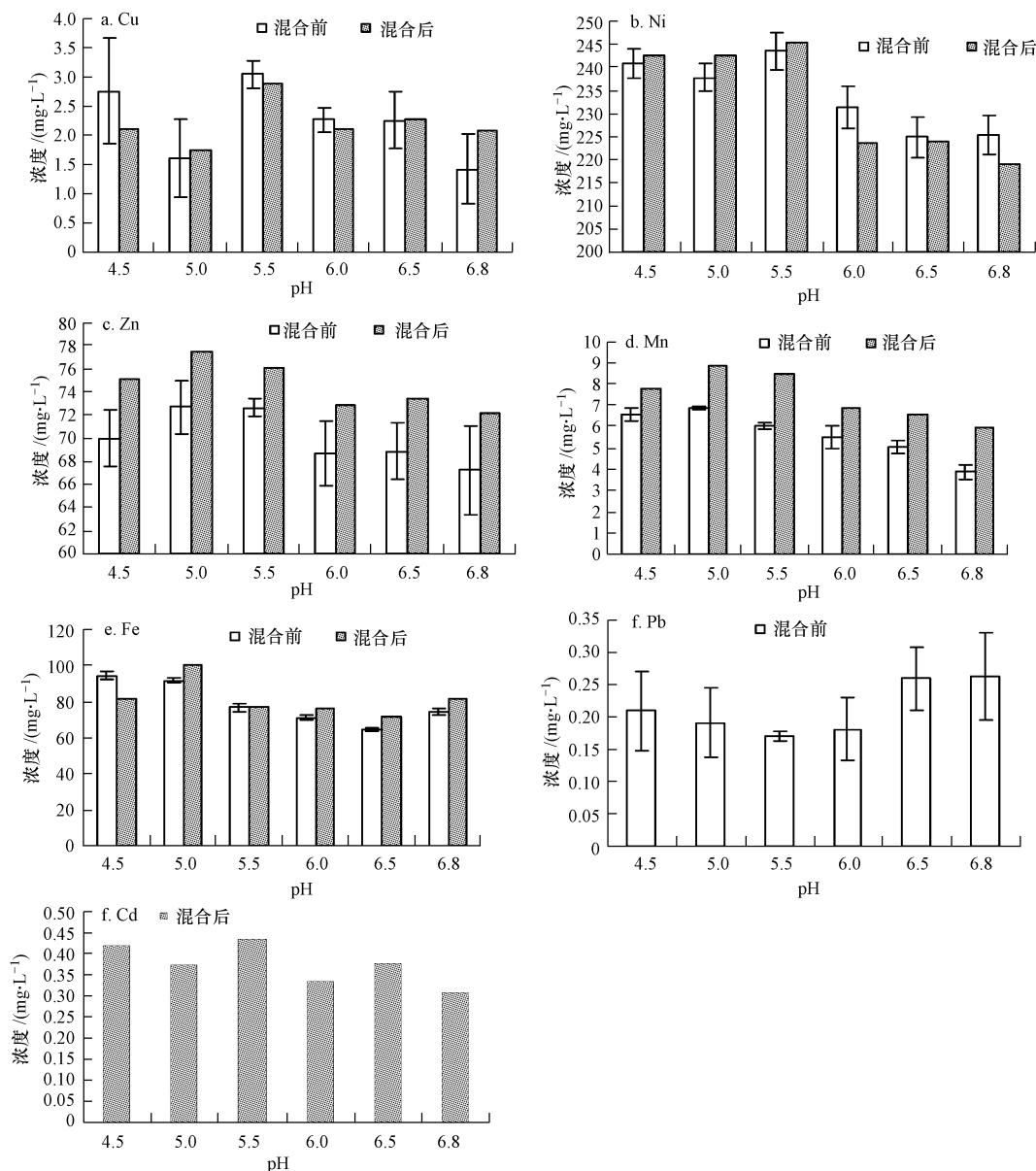


图1 模拟酸雨不同pH对废渣释放金属的影响

Fig. 1 The effect of different pH simulated acid rain on concentrations of metals released from waste residue

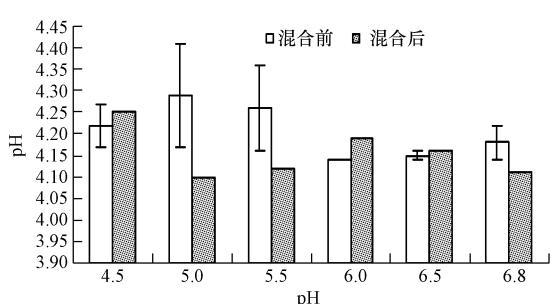


图2 模拟酸雨不同pH对废渣浸出液酸度的影响

Fig. 2 The effect of different pH of simulated acid rain on the pH of leachate

3.3 氧化钼生产废渣浸出液中离子浓度超标情况分析

浸出试验结果(表2)与废渣的主要金属成分分析结果(表1)相比较可发现,废渣中可溶性Zn、Mn、Ni的含量比较高,占到总Zn、总Mn和总Ni的28.8%、17.0%、16.3%,其它可溶性金属的含量分别为Cd 7.65%、Cu 2.0%、Fe 1.5%、Pb 0.36%。其中以蒸馏水作为浸取剂的浸出液中Ni的质量浓度218.993 mg·L⁻¹,超过《危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)规定阈值(5 mg·L⁻¹)40倍,同时Ni和Cd的质量浓度超过《污水综合排

放标准》(GB 8978-1996)规定的第Ⅰ类污染物最高允许排放浓度200倍和3倍,Mn、Cu和Zn的质量浓度超《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一级标准的3倍、4倍、36倍。根据《危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别》可知,三氧化钼生产排放的

废渣属有毒有害废物,因此,该种渣在堆存和运输过程中要妥善处理,防止经雨水淋溶浸泡后产生的废液污染附近水体和土壤,对水生生物和农作物以及人体健康造成损害。

表2 废渣浸出液中主要金属离子浸出浓度及超标情况分析

Table 2 Concentrations of the main metals released from waste residue versus pollutant regulatory limits

废渣中 离子	质量/ ($10^{-1} \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	浸出液 中浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	浸出液 中质量/ ($10^{-1} \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	浸出率	浸出毒 性阈值 ^① / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	浸出毒性 超标倍数 ^②	第一类污 染物阈值 ^③ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	第一类污染 物超标倍数	污水排放 标准阈值 ^④ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	污水排放 超标倍数
Zn	25.00	72.15	7.22	28.86%	100.00	-	-	-	2.00	36.07
Fe	1105.75	81.34	8.13	0.74%	-	-	-	-	-	-
Ni	134.00	218.99	21.90	16.34%	5.00	43.80	1.00	218.99	-	-
Cu	11.00	2.09	0.21	1.90%	100.00	-	-	-	0.50	4.18
Cd	0.40	0.31	0.03	7.65%	1.00	-	0.10	3.06	-	-
Pb	7.20	0.26	0.03	0.36%	5.00	-	1.00	-	-	-
Mn	3.49	5.94	0.59	17.04%	-	-	-	-	2.00	2.97

注:①《危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)规定阈值;②-表示该离子未超标或在相关标准中未作规定;③污水综合排放标准阈值(第Ⅰ类污染物最高允许排放浓度);④污水综合排放标准阈值(一级标准浓度)。

3.4 不同酸雨条件对氧化钼生产废渣的浸出液生物毒性的影响

根据废渣浸出液对隆线溞的致死作用,以暴露在浸出液中一定时间后溞的死亡率衡量废渣浸出液对水溞急性生物毒性的大小。利用机率值法求得24h、48h、96h的LC₅₀值并得到相应的毒力回归方程(表3);应用最大似然的逼近方法对毒物体积分数

和水溞组群反应比例之间的关系建立经验模型并对其参数进行拟合,并对所得各时间段的毒力回归方程进行卡方检验。结果表明,所求毒力回归曲线用来描述废渣浸出液对隆线溞的毒性作用是合适的。生物急性毒性试验表明,废渣浸出液有极强的生物毒性,对水生生物有很大的毒害作用。

表3 不同酸雨条件的浸出液对隆线溞的致死作用

Table 3 The mortality of *D. carinata* in the leachate from different acid rain conditions

酸雨 pH 值	时段/h	LC ₅₀	95% 置信区间	毒力回归方程	R ²	拟合度卡方值
4.5	24	0.0779%	0.0001% ~ 0.2267%	$y = 6.1139 + 1.0049x$	0.7437	6.3024
	48	0.0031%	-	$y = 7.1797 + 0.8666x$	0.3835	2.9028
	96	-	-	-	-	-
5.0	24	0.0554%	0.0000 ~ 0.1768%	$y = 6.4288 + 1.1370x$	0.7649	6.1504
	48	1.5934%	-	$y = 7.1797 + 0.8666x$	0.3835	2.9028
	96	-	-	-	-	-
5.5	24	0.1701%	0.0000 ~ 0.4881%	$y = 5.5187 + 0.6742x$	0.6242	5.9474
	48	0.0149%	-	$y = 6.1782 + 0.6450x$	0.1749	10.4807
	96	-	-	-	-	-
6.0	24	0.2778%	0.1294% ~ 0.4279%	$y = 6.1020 + 1.9813x$	0.8989	4.1899
	48	0.1381%	0.0218% ~ 0.2503%	$y = 7.2232 + 2.5855x$	0.9662	1.0592
	96	-	-	-	-	-
6.5	24	0.4176%	0.0623% ~ 0.7947%	$y = 6.3210 + 3.4831x$	0.8095	19.977
	48	0.1272%	0.0164% ~ 0.2541%	$y = 6.4657 + 1.6370x$	0.6246	11.9959
	96	-	-	-	-	-
6.8	24	0.3775%	0.2392% ~ 0.5109%	$y = 6.3477 + 3.1852x$	0.9667	4.0532
	48	0.2184%	0.0855% ~ 0.3172%	$y = 8.0187 + 4.5680x$	0.892	3.1648
	96	0.0590%	-	$y = 9.1308 + 3.3610x$	0.8939	0.4972

注:①-表示因数据异质性较大,计算溢出,未能计算。②毒力回归方程 $y = a + bx$ 中, y 为受试生物组群对毒物浓度 x 的期望比例,即 LC₅₀, x 为毒物浓度, a 和 b 为通过最大似然函数逼近方法 (Maximum likelihood) 获得的对毒物浓度和受试生物组群反应比例之间回归模型的估计参数。

图3显示,浸出液24、48 h对隆线溞的LC₅₀随酸雨酸度的减小而升高,与上述浸出液理化指标(图1)规律相一致。这表明,酸雨酸度越大,浸出的金属(Pb除外)质量浓度越高,生物毒性越强。可见酸雨对三氧化钼生产排放的废渣的毒性变化有一定的影响。

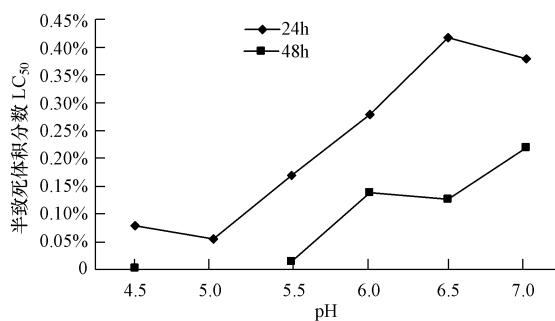


图3 不同pH模拟酸雨对浸出液生物毒性的影响

Fig. 3 The effect of different pH of simulated acid rain on biotoxicity of leachate

4 结论(Conclusions)

1) 三氧化钼生产排放的废渣中含有Ni、Cd和Pb等第一类环境污染物及Mn、Cu、Zn等第二类环境污染物,同时具有一定的放射性,可能具有较高的浸出毒性和较强的生物毒性。

2) 不同酸度浸提剂(模拟酸雨)对浸出液的pH影响不大,但废渣释放Cu、Ni、Zn、Mn、Fe、Cd等6种元素的质量浓度随酸雨酸度减小而降低,而Pb的质量浓度则随酸度减小而上升。废渣中可溶性Zn、Mn、Ni的含量较高,占总Zn、总Mn和总Ni的28.86%、17.04%、16.34%,其它可溶性金属的单位含量分别为Cd 7.65%、Cu 1.90%、Fe 0.74%、Pb 0.36%。其中以蒸馏水作为浸取剂的浸出液中Ni的质量浓度为218.99 mg·L⁻¹。

3) 三氧化钼生产排放的废渣浸出液对水生生物具有极强的生物毒性作用。不同酸度浸提剂下浸出液生物毒性由强至弱依次为pH=4.5>pH=5.0>pH=5.5>pH=6.0>pH=6.5>pH=6.8,生物毒性最低的浸出液(pH=6.8)24h、48h对隆线溞的半致死体积分数LC₅₀分别为0.3775%、0.2184%。

责任作者简介:吴永贵,男,博士后,副教授,主要从事环境毒理学与污染生态学方面的教学研究工作。发表论文32篇。E-mail: ygwu72@126.com.

References:

- Adema M M. 1978. *Daphnia magna* as a test animal in acute and chronic toxicity tests [J]. *Hydrobiologia*, 59: 125—134
- De Meester L. 1993. Genotypes, fish-mediated chemicals, and phototactic behavior in *Daphnia magna* [J]. *Ecology*, 74: 1467—1474
- Gao S R, Xiu R Q, Li L Y. 1986. A study on toxicity test of industrial waste residue on *Daphnia Magna* [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2:10—11 (in Chinese)
- He Z H. 2000. *Ecology of Fresh Water* [M]. Beijing: China Agricultural Press, 65—243 (in Chinese)
- International Standards Organisation. 1989. ISO 6341: 1989 Water quality-determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia Magna straus* (Cladocera: Crustacea) [S]. Switzerland: International Standards Organisation, 1—6
- Meng Z Q. 2000. *Environmental Toxicology* [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 120—275 (in Chinese)
- Peng D J, Hu N, Peng Q J et al. 2006. Study on the leaching toxicity and safe disposal of manganese sulphate waste residue [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 7 (11):100—102 (in Chinese)
- Tang Q Y, Feng M G. 2002. DPS Data Processing System for Practical Statistics [M]. Beijing: Science Press, 35—460 (in Chinese)
- The Writing group of Analysis of rock forming mineral. 1974. *Analysis of Rock Forming Mineral* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 24—68 (in Chinese)
- Wang X R, Smith J D. 1989. The effect of pH of leaching reagents on metal concentrations released in sediment [J]. *Environmental Chemistry*, 8 (3):1—9 (in Chinese)
- Wu Y G, Huang J G, Yuan L. 2004. Applying phototactic behaviour of *Daphnia carinata* to monitor water quality [J]. *China Environ Sci*, 24(3): 336—339 (in Chinese)
- Wu Y G, Lin C X, Tong X L, et al. 2005. Environmental impacts of acid mine drainage from the Dabaoshan Mine: I. Downstream aquatic ecosystem [J]. *Ecology and Environment*, 14(2):165—168 (in Chinese)
- Wu Y G, Lin C X, Yuan L. 2007. Characteristics of Six Daphnids in Relation to Toxicity Testing [J]. *Ecological Indicators*, 7 (4): 768—775
- Xiu R Q, Gao S R, Xu Y X. 1989. A study on acute toxicity test of metallic waste residue from industry on *Daphnia Magna* [J]. *Journal of Environment and Health*, 4(6):27 (in Chinese)
- Xu Y X, Xiu R Q, Gao S R, et al. 1989. A study on toxicity test of aluminium ion to *Daphnia Magna* [J]. *Journal of Hygiene Research*, 18(1):20—23 (in Chinese)
- Yuan H L. 2006. Harmfulness of Acid Rain and SO₂ Pollution and Preventing Strategies in Guizhou Province [J]. *Environmental Protection*, (15): 74—77 (in Chinese)
- Zhou Y X, Zhang Z S. 1989. *The Methods of Toxicity to Organism* [M]. Beijing: China Agricultural Press, 10—75 (in Chinese)

Zhuang D H. 1994. The effects of low pH value on survival, growth and reproduction of *Daphnia Magna* [J]. China Environment Science, 14(2):107—111(in Chinese)

中文参考文献:

<岩石矿物分析>编写小组, 1974. 岩石矿物分析[M]. 北京: 地质出版社, 24—68

高世荣, 修瑞琴, 李连元. 1986. 工业固体废渣对大型溞的毒性研究 [J]. 环境污染与防治, 2: 10—11

何志辉. 2000. 淡水生态学[M]. 北京: 中国农业出版社, 65—243

孟紫强. 2000. 环境毒理学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 120—275

彭德姣, 胡南, 彭清静, 等. 2006. 硫酸锰废渣的浸出毒性及处理研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 7(11): 100—102

唐启义, 冯明光. 2002. 实用统计分析及其 DPS 数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 35—460

王晓蓉, J. 戴维·史密斯. 1989. 提取剂 pH 对沉积物释放金属的影响 [J]. 环境化学, 8(3): 1—9

吴永贵, 黄建国, 袁玲. 2004. 利用水蚤趋光行为监测水质的研究 [J]. 中国环境科学, 24(3): 336—339

吴永贵, 林初夏, 童晓立, 等. 2005. 大宝山矿水外排的环境影响: I. 下游水生生态系统[J]. 生态环境, 14(2): 165—168

修瑞琴, 高世荣, 许永香. 1989. 工业金属废渣浸出液对大型溞的急性毒性试验[J]. 环境与健康杂志, 4(6): 27

许永香, 修瑞琴, 高世荣, 等. 1989. 铝离子对大型溞的毒性研究 [J]. 卫生研究, 18(1): 20—23

袁红兰. 2006. 贵州酸雨和 SO₂ 污染的危害及防治对策[J]. 环境保护, (15): 74—77

周永欣, 章宗涉. 1989. 水生生物毒性试验方法[M]. 北京: 农业出版社, 10—75

庄德辉. 1994. 低 pH 值对大型溞存活、生长和生殖的影响 [J]. 中国环境科学, 14(2): 107—111