

鄱阳湖水体沉积物中 Zn、Cd 对底栖生物的毒性效应及基准验证*

熊捷迁, 弓晓峰**, 江 良, 李昊霖, 袁少芬, 林 媛, 吴 莉

(南昌大学资源环境与化工学院, 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌 330031)

摘 要: 以泥鳅(*Misgurnus anguillicaudatus*)、铜锈环棱螺(*Bellamya aeruginosa*)、河蚬(*Corbicula fluminea*)为受试生物, 以死亡率、渗血率、体质量变化、行动迟钝率、挖洞率为测试指标, 探究沉积物中 Zn 和 Cd 对底栖生物的 21 d 慢性毒性效应, 并对鄱阳湖 Zn 和 Cd 的沉积物基准值进行了验证。结果表明, 沉积物中 Cd 对底栖生物的毒性效应强于 Zn, 沉积物中 Zn、Cd 对泥鳅、铜锈环棱螺、河蚬的 LC_{50} (半数致死浓度) 分别为 644 和 61 mg/kg、751 和 54 mg/kg、652 和 81 mg/kg, EC_{50} (半数效应浓度) 值分别为 526 和 49 mg/kg、589 和 35 mg/kg、474 和 45 mg/kg。经验证, 沉积物 Zn 和 Cd 的 TEL (临界效应浓度)、 PEL (必然效应浓度) 值比较合理, 具有一定适用性, 即当 Zn、Cd 的加标含量低于 TEL 值时, $Q_{TEL} < 1$, 不具有毒性; 当加标含量高于 PEL 值时, $Q_{PEL} > 1$, 毒性明显。

关键词: 底栖生物; 重金属; 毒性效应; 沉积物质量基准; 鄱阳湖

Toxic effects of zinc and cadmium on the benthic organisms in sediments of Lake Poyang and verification of quality guideline*

Xiong Jieqian, Gong Xiaofeng**, Jiang Liang, Li Haoling, Yuan Shaofen, Lin Yuan & Wu Li

(School of Resources Environmental & Chemical Engineering Nanchang University, Key Laboratory of Lake Poyang Environment and Resource Utilization Ministry of Education, Nanchang 330031, P.R.China)

Abstract: The 21d chronic toxic effects of Zn and Cd in sediments on benthic organisms were investigated by using *Misgurnus anguillicaudatus*, *Bellamya aeruginosa* and *Corbicula fluminea* as the testing organisms, using mortality rate, bleeding rate, average body weight change, sluggishness rate and burrowing rate as the testing indexes, and verified by the sediment reference values of Zn and Cd in Lake Poyang. The results showed that the toxicity of Cd to benthic organisms in sediments was stronger than that of Zn, and the LC_{50} (50% lethal concentration) of Zn and Cd to *Misgurnus anguillicaudatus*, *Bellamya aeruginosa* and *Corbicula fluminea* were 644 and 61 mg/kg, 751 and 54 mg/kg, 652 and 81 mg/kg, and the EC_{50} (50% effective concentration) values were 526 and 49 mg/kg, 589 and 35 mg/kg, 474 and 45 mg/kg, respectively. It has been verified that the TEL (threshold effect level) and PEL (probable effect level) values of the sediments Zn and Cd are reasonable and have certain applicability. When the additive concentration of Zn and Cd is lower than the TEL value, $Q_{TEL} < 1$ is not toxic. When the additive concentration was higher than PEL value, $Q_{PEL} > 1$ showed obvious toxicity.

Keywords: Benthos; heavy metals; toxic effect; sediment quality guidelines; Lake Poyang

沉积物作为水生生态系统的核心组成部分, 同时为众多底栖生物提供食物和栖息场所, 对生态系统结构和功能起着重要作用, 但它们也是众多污染物的载体, 对水生生态系统和人类健康构成了潜在威胁^[1]. 重金属作为沉积物中的一类主要污染物, 具有毒性大、难降解、易积累等特点, 在一定条件下还能与某些有机物发生反应从而转化成毒性更大的金属-有机复合污染物^[2-4]. 重金属都具有较强的生物毒性, 由于水生动物对重金属的富集, 会对其生命活动等方面产生严重的毒性效应, 同时会造成遗传突变或变异, 进而产生物种多样性及生存方面的改变, 而且还会通过食物链来影响生态系统, 严重威胁人体健康^[5]. 目前, 有关水体

* 2020-10-30 收稿; 2021-03-04 收修稿稿.

国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07301002-05)和国家自然科学基金项目(41761095)联合资助.

** 通信作者; E-mail: xfgong@ncu.edu.cn.

中重金属对水生生物毒性效应和沉积物中重金属分布及生态风险评估的研究居多,而对于淡水沉积物中重金属毒性与生物有效性的研究较少^[6].为评价沉积物污染和生态风险,需要直观、适用、可量化的水体沉积物污染程度标准,因而建立完善的水体沉积物质量基准也是目前研究的趋势.

沉积物质量基准(sediment quality criteria, SQC)是指特定化学物质在沉积物中不对底栖水生生物或其他有关水体功能产生危害的实际允许数值,它既是对水质基准(water quality criteria, WQC)的补充和完善,也是评价沉积物污染和生态风险的基础,同时也作为环境管理部门确定沉积物污染状况和修复状态的重要参考标准之一^[7].现有的 SQC 推导方法主要分为以生物效应数据库法为代表的基于经验基础的推导方法,以及以相平衡分配法(equilibrium partitioning approach, EqPA)为代表的理论推导方法^[8-10],后者具有可靠的理论基础,是建立数值型 SQC 的首选方法.目前国内学者通过相平衡分配法已对长江、黄河、湘江、太湖等水体的沉积物质量基准进行了一定程度的研究^[11-14].江良等^[15]分别运用相平衡分配法和物种敏感度分布法(species sensitivity distribution, SSD)对鄱阳湖水体的沉积物质量基准进行了初步探究,获得了沉积物重金属质量基准低值和高值,并以此为评价标准,采用潜在生态风险指数法,对鄱阳湖 19 个采样点的生态风险进行评估,但尚未进行生物毒性试验来验证该值.因底栖生物对环境污染比较敏感,能直接反映水体中多种污染物的污染程度,是评估污染物毒理效应的典型测试物种,可作为河流沉积物污染的敏感指示生物^[16-19].因此,利用多种底栖生物进行毒性试验来获取基础数据并应用生物测试法来验证沉积物质量基准的推导值是否合理,阐明沉积物中金属污染物浓度与生物响应之间的定量关系是十分必要的.

本研究在前期研究成果^[15]的基础上,以泥鳅、铜锈环棱螺、河蚬鄱阳湖较为典型的底栖生物作为受试生物,探究水体沉积物中 Zn、Cd 对底栖生物的毒性效应,并对鄱阳湖水体沉积物中 Zn、Cd 的 TEL(threshold effect level, 临界效应浓度, 对应沉积物重金属质量基准低值 SQC-L)和 PEL(probable effect level, 必然效应浓度, 对应沉积物重金属质量基准高值 SQC-H)值进行验证;以期为制订符合鄱阳湖实际的沉积物质量标准提供基础数据,为其他淡水湖泊沉积物质量评价提供参考,同时也为治理淡水沉积物的重金属污染提供一定的科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样点及样品分析

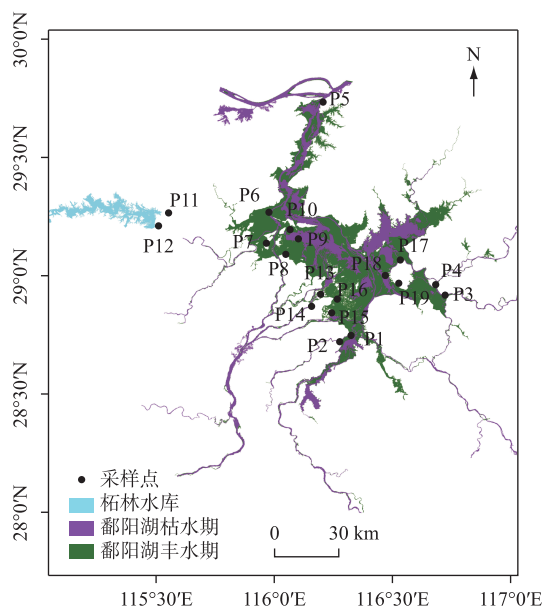


图 1 鄱阳湖采样点位分布

Fig.1 Distribution of sampling sites in Lake Poyang

表层 0~10 cm 沉积物样品采集于鄱阳湖流域三江口(P1、P2)、黄龙庙(P3、P4)、湖口(P5)、吴城(P6~P10)、柘林湖(P11、P12)、南矶山(P13~P16)和龙口(P17~P19) 7 个地点,由 GPS 定位,采样点位置如图 1 所示.样品带回实验室自然风干、研磨过 100 目(149 μm)筛后进行实验测定分析.

pH 测定:根据《土壤检测 第 2 部分:土壤 pH 的测定(NY T 1121.3—2006)》取干燥土样 10 g 于锥形瓶中,加入蒸馏水使水土比为 1:1,用玻璃棒搅拌 10 min,随后将土壤悬浮液静置 30 min,用 pH 计测定.

有机碳含量的测定,根据《土壤 有机碳的测定 重铬酸钾氧化—分光光度法(HJ 615—2011)》,准确称取适量待测土样加入到 100 mL 具塞玻璃消解管中,称取 0.1 g 硫酸汞加入,再加 5 mL 0.27 mol/L 重铬酸钾溶液,充分摇匀.然后慢慢加入 7.5 mL 硫酸,轻轻摇匀.在恒温加热器上以 135℃ 的温度消解 30 min,待样品冷却后加水定容至 100 mL 刻度线处,静置至澄清后于波长 585 nm 处,测定其吸光度.

含水率的测定,根据《土壤 干物质和水分的测定方法 重量法(HJ 613—2011)》,将称量瓶烘至恒重,其质量记为 m_0 ,取新鲜土样 30~40 g 于称量瓶中称量其重量记为 m_1 ,将盛有土样的称量瓶置于烘箱中,温度设置为 $(105\pm 5)^\circ\text{C}$,将土样烘至恒重,每次称量前将土样置于干燥器中冷却 45 min,恒重后的质量记为 m_2 ,精确到 0.01 g. 含水率为 $W_{\text{H}_2\text{O}} = (m_2 - m_1) / (m_2 - m_0)$.

沉积物中重金属含量的测量,参照国标《HJ 832—2017 土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》:准确称取 0.25 g (精确至 0.0001 g) 风干研磨过 200 目 ($74\ \mu\text{m}$) 筛的样品于微波消解罐中,在通风橱中先加少量纯水润湿,再依次加入 6 mL HNO_3 、2 mL HCl 、2 mL HF ,静置 30 min 后采用上海新仪 MDS-6G 微波消解仪进行消解处理. 消解完全后在赶酸仪进行赶酸,用 1% HNO_3 溶液定容到 25 mL 容量瓶中,使用美国赛默飞 ICP-OES 电感耦合等离子发射光谱仪进行重金属总量测定.

1.2 加标沉积物的制备

沉积物加标法是将污染物直接加入到洁净的沉积物中,并使某种受试生物暴露于其中,进行毒性测试. 该方法首先运用于海洋沉积物的毒性测试中,并且可以在人工控制的条件下进行,具有很高的精确度,可以明确地指出污染物的剂量-效应关系.

参考 Pasteris 等^[20]及国内有关文献提出的沉积物加标方法^[2,21],对沉积物进行加标染毒,具体步骤如下:

1) 选取相对洁净的鄱阳湖实际沉积物,测定其重金属背景值含量. 称取 200 g 过 100 目 ($149\ \mu\text{m}$) 筛样品于 2 L 烧杯中,同时加入 5% 水合后的椰壳木炭粉和 15% 水合后的、研磨过 10 目 (1.9 mm) 筛的沸石以屏蔽有机物和氨氮的影响^[22-23],以确保实验中沉积物的毒性来自重金属而不是其他污染物. 沸石可以降低氨氮的毒性,木炭粉可吸附有机毒物,同时还可避免空白毒性.

2) 每种重金属生物测试设置 1 个对照组 (无添加重金属) 和 6 个加标含量组,每组浓度设置 3 个平行,将土壤与曝气后的自来水按 1:1 的体积比混匀并充分搅拌,之后在自然状态下静置 3~5 d 后获得与自然沉积物状态相似的混合沉积物,加标染毒前小心倾去多余的上覆水.

3) 使用分析纯 ZnCl_2 、 CdCl_2 试剂以去离子水配制成浓度为 1 g/L 的储备液备用. 参考前期研究结果^[15],Zn 的 TEL 和 PEL 值分别为 98.5、189.06 mg/kg, Cd 为 2.74、47.20 mg/kg,据此设计试验组的加标含量梯度,使加标含量在小于 TEL、TEL~PEL 之间及大于 PEL 均有分布,其中 Zn 含量梯度为 80、150、250、400、600、1000 mg/kg, Cd 为 1、4、8、16、48、100 mg/kg. 根据设置好的加标含量加入所需储备液的量至烧杯内已平衡好的沉积物中,充分搅拌 1 h 以使沉积物与重金属混合均匀,按 1:4 的体积比在容器中补全上覆水进行混合,并在室温下放置平衡 10~14 d. 在平衡期间每隔 3 d 对加标沉积物充分搅拌一次,对照组除不加标外按相同方式进行处理. 染毒平衡 14 d 后取沉积物样品按国标方法测定其实际重金属含量.

1.3 受试生物驯养及毒性试验

1.3.1 受试生物驯养 受试生物为鄱阳湖典型的底栖生物:泥鳅、铜锈环棱螺和河蚬,均由鄱阳湖渔民打捞捕获而来. 试验生物的驯养,准备数个容积为 90 L 经消毒清洗后的聚乙烯塑料养殖箱,加入曝气 48 h 的自来水为培养水,水体 pH 为 6.8~7.5,溶解氧浓度不低于 4 mg/L,水温为 25°C 左右. 分别选取体长 (5~7 cm),重量 (0.6~0.8 g),大小一致的健康泥鳅,个体壳高为 (1.5 ± 0.3) cm 的健康铜锈环棱螺,以及个体壳长 (1.3 ± 0.2) cm,壳高 (0.8 ± 0.2) cm 的健康河蚬至养殖箱中 (分开驯养),每 2 d 换水,连续曝气,光照周期为 16 h 光照和 8 h 黑暗. 泥鳅和铜锈环棱螺每 3 d 喂食鱼食一次,河蚬每 3 d 喂食 1 次螺旋藻粉. 驯养时间为 2 周,驯养死亡率不得高于 10%,驯养结束后挑选健康受试生物清肠 24 h 并称重后进行生物实验.

1.3.2 慢性毒性试验 参考 US EPA (美国国家环境保护局) 底栖生物标准试验方法^[24-25],对泥鳅、铜锈环棱螺、河蚬进行为期 21 d 的慢性毒性试验,试验开始前对泥鳅清肠 24 h. 泥鳅、铜锈环棱螺每个烧杯 (2 L) 放入 10 个,河蚬每个烧杯放入 8 只,各烧杯均用曝气装置 24 h 连续曝气. 试验期间每天观察生物存活情况,记录异常反应,死亡个体及时移除并称重. 泥鳅的测试指标为死亡率、体重变化 (泥鳅的生长抑制效应测试指标以体重变化来代替)、渗血率;铜锈环棱螺的测试终点为死亡率、行动迟钝率 (不动效应测试指标,以针刺反应进行测定,用针刺螺的腹足,反应明显迟钝或者无反应者认定为迟钝,其中死亡的螺也算入其中);河蚬的测试指标为死亡率、挖洞率.

1.4 沉积物质量基准验证方法

对于沉积物质量基准值 TEL (临界效应浓度)和 PEL (必然效应浓度),如果沉积物中某一重金属浓度低于其 TEL ,表明负面生物效应几乎不会发生;若高于其 PEL ,则表明负面生物效应经常发生;介于二者之间时,表明负面生物效应偶尔发生. TEL 和 PEL 并不是根据试验中的因果关系得来,而是基于对数据的统计分析,这就要求必须有沉积物化学物质与相应生物效应的大量数据^[26].

在近期的研究^[22]中,判定沉积物是否具有毒性的方法是,基于先前推导的 TEL 和 PEL 计算 Q_{TEL} 和 Q_{PEL} ,而 Q_{TEL} 和 Q_{PEL} 是 TEL 和 PEL 的重金属总风险商,计算方法如下:

$$Q_{TEL} = \sum c / TEL \tag{1}$$

$$Q_{PEL} = \sum c / PEL \tag{2}$$

式中, c 是沉积物中每种重金属的浓度(计算中所用的浓度以实测浓度为准). 如果 $Q_{TEL} < 1$,则认为该重金属浓度的沉积物对底栖生物基本无毒性;如果 $Q_{PEL} > 1$,则认为沉积物对底栖生物有毒性;如果 $Q_{TEL} < 1 \leq Q_{PEL}$,则沉积物对底栖生物的毒性是不确定的,该沉积物可能有毒也有可能无毒,然后对毒性结果进行比较,根据 Q_{TEL} 和 Q_{PEL} 可以评估 TEL 和 PEL 的适用性.

1.5 数据处理

试验中原始数据均在 Microsoft Office 2016—Excel 中进行标准化处理与计算,根据概率单位法计算 EC_{50} 和 LC_{50} . 应用 SPSS 25.0 软件进行统计分析,所有统计显著性水平为 $P < 0.01$,并用 t -检验法对组间数据进行差异性分析(95%置信区间). 所有制图均采用 Origin 2018 软件完成.

2 结果与讨论

2.1 沉积物样品与加标结果分析

2.1.1 沉积物样品分析 鄱阳湖 7 个地点 19 个采样点的沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的重金属含量如表 1 所示. 由表 1 可知沉积物的有机碳含量在 2.23%~4.72%之间,最低值在 P8 点位,最高值在 P4 点位,有机碳含量平

表 1 鄱阳湖 19 个采样点沉积物重金属含量及理化性质

Tab.1 Heavy metal contents and physicochemical parameters of sediments collected from 19 sites in Lake Poyang

采样点	Cu/(mg/kg)	Pb/(mg/kg)	Zn/(mg/kg)	Cd/(mg/kg)	有机碳/%	含水率/%	pH
三江口 P1	31.81	38.55	107.20	2.38	2.25	35.10	7.49
三江口 P2	58.25	47.70	100.20	1.72	3.05	36.64	6.58
黄龙庙 P3	91.98	32.37	83.06	0.58	2.74	24.09	7.75
黄龙庙 P4	29.10	33.69	142.00	0.81	4.72	22.40	6.82
湖口 P5	29.10	26.78	80.04	0.46	4.24	36.54	7.80
吴城 P6	23.05	44.97	88.96	0.75	3.46	47.42	7.48
吴城 P7	24.01	47.95	86.23	0.73	2.84	47.40	6.75
吴城 P8	30.13	45.00	115.80	2.28	2.23	42.63	7.01
吴城 P9	23.16	34.89	77.73	0.45	2.46	41.71	6.89
吴城 P10	20.21	27.65	76.63	0.61	3.07	33.32	6.73
柘林湖 P11	26.23	43.89	58.27	0.70	4.30	42.4	6.42
柘林湖 P12	24.52	27.93	76.35	0.58	4.22	43.2	6.48
南矶山 P13	21.50	46.71	85.45	0.82	3.32	32.81	6.83
南矶山 P14	19.88	39.98	72.84	0.62	3.31	24.62	7.15
南矶山 P15	19.42	32.71	63.75	0.43	2.67	36.82	6.93
南矶山 P16	22.03	46.44	85.64	0.64	3.11	38.13	7.03
龙口 P17	33.28	33.84	107.10	0.80	2.95	29.80	6.88
龙口 P18	31.67	36.15	88.21	0.60	3.32	29.84	6.43
龙口 P19	29.47	29.44	81.95	0.40	3.30	26.37	6.73
平均值	30.99	37.72	88.28	0.86	3.24	35.33	6.96

均值为 3.24%;沉积物含水率范围为 22.40%~47.42%,平均值为 35.33%;沉积物 pH 范围为 6.42~7.80,平均值为 6.96,基本理化性质相对稳定.

2.1.2 沉积物加标结果 参考鄱阳湖实际地球化学背景值以及国家土壤质量标准来选取相对洁净的鄱阳湖实际沉积物,如表 2 所示. 鄱阳湖洁净沉积物中 Cu、Zn 含量均低于鄱阳湖实际地球化学背景值,Pb 含量接近,Cd 则略高;经与国家土壤质量标准对比,鄱阳湖洁净沉积物中重金属 Cu、Pb、Zn 的背景值可达到国家标准所规定的一级标准,Cd 的背景值高于一级标准,低于二级标准,综合来看选取的相对洁净的鄱阳湖实际沉积物基本不会对生物造成毒害作用,但后期对生物的毒性试验仍需添加空白对照组.

表 2 鄱阳湖洁净沉积物重金属含量
Tab.2 Background of heavy metal content in sediments from Lake Poyang

重金属	Cu	Pb	Zn	Cd
鄱阳湖洁净沉积物重金属含量/(mg/kg)	19.42	26.78	58.27	0.40
鄱阳湖实际地球化学背景值/(mg/kg) ^[27]	23.07	25.41	69.59	0.08
国家土壤质量标准值一级/(mg/kg)	35	35	100	0.20
国家土壤质量标准值二级/(mg/kg)	100	300	250	0.60

染毒平衡 14 d 后取沉积物样品按国标方法测定加标后沉积物中重金属实际含量,结果见表 3. 由于测得的洁净沉积物中 Zn 和 Cd 本底值对于低含量组来说相对较大,不能忽略不计,故加标试验组设计的含量值是已经将本底值计算在内,按预估的加标含量进行加标染毒,实测值为染毒后的沉积物中重金属含量.

表 3 Zn 和 Cd 加标含量、实测含量及相对偏差
Tab.3 Spiked and measured contents of Zn, Cd in sediment and the relative deviation

试验组	Zn				Cd			
	加标含量/ (mg/kg)	实测含量/ (mg/kg)	相对偏差/ %	上覆水浓度/ (μg/L)	加标含量/ (mg/kg)	实测含量/ (mg/kg)	相对偏差/ %	上覆水浓度/ (μg/L)
I	80	83.99	4.99	4.03	1	1.05	5.00	0.21
II	150	156.18	4.12	9.38	4	4.16	4.00	0.59
III	250	258.18	3.27	13.47	8	8.25	3.13	1.37
IV	400	412.16	3.04	17.94	16	15.85	0.94	2.29
V	600	617.73	2.96	20.87	48	49.02	2.13	5.67
VI	1000	1011.33	1.13	39.69	100	100.53	0.53	10.86

从表 3 可知,沉积物中加标含量与实测浓度之间的相对偏差大多在±5%以内,加标回收率在 95.0%~105%之间;受沉积物本底影响,低浓度染毒时的偏差要高于高浓度染毒组. 另外,上覆水中 Zn 和 Cd 的浓度较低,离子浓度分别在 0~40、0~11 μg/L 之间.

在整个实验过程中,上覆水的温度范围为 18.6~20.1℃,pH 值 6.98~7.13,DO 浓度为 3.9~5.7 mg/L. 空白对照组的平均存活率为 100%,其结果符合沉积物底栖生物实验标准^[25-26].

2.2 沉积物中重金属对底栖生物的慢性毒性效应

2.2.1 沉积物中 Zn、Cd 对泥鳅的慢性毒性效应 实验过程中,泥鳅对 Zn、Cd 两种重金属的毒性反应类似. 对于高浓度组(IV、V、VI 试验组),泥鳅的表现行为异常,身体抽搐扭动、焦躁不安,经常跳跃出水面、沿烧杯内壁不停游动,且鳃部、腹部以及鳍部发红或有红斑. 对于低浓度组(I、II、III 试验组),泥鳅表现的相对安静,匍匐在沉积物表面,时而游动,偶尔钻入沉积物之中. 空白对照组则无明显异常行为,体表面也未见红斑,无死亡个体.

泥鳅的死亡率、渗血率、平均体质量变化(湿重)结果如图 2 所示. 从图 2c、d 可以看出,重金属能够抑制生物体质量、体长变化,即抑制泥鳅的生长. 与对照组相比,泥鳅的平均体质量(湿重)前后变化量随加标含量的增加而增加.

鱼类鳃、腹、鳍部渗血是比较常见的可观察病症,且长时间渗血会导致死亡,故渗血率一般大于死亡率,这与实验结果一致. 在两种重金属中,Cd 对泥鳅的毒性效应明显高于 Zn. 随着加标含量的增加,泥鳅的死亡率、渗血率、体质量变化量均在上升,与加标含量均呈显著正相关 ($P<0.01$). 在 Zn、Cd 的加标含量分别为 150、8 mg/kg 时,泥鳅的死亡率和渗血率超过 10%;而在含量分别为 600、48 mg/kg 的沉积物中死亡率和渗血率均达 50% 以上. 有研究表明^[28] 水体中 Cd 的毒性效应也大于 Zn,与沉积物中结果一致.

根据概率单位法计算,泥鳅 21 d 慢性毒性试验的半数致死浓度 (LC_{50}) 和 50% 身体渗血效应浓度 (EC_{50}),结果见表 4.

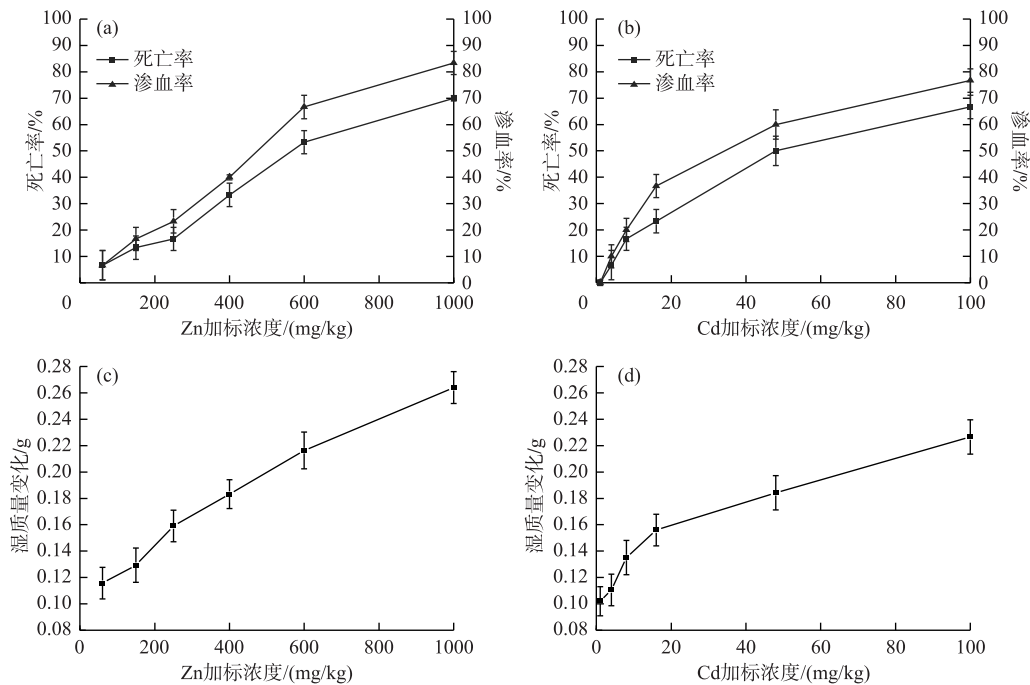


图 2 Zn、Cd 加标试验组中泥鳅的死亡率、鳃部渗血率、平均湿质量变化

Fig.2 Mortality, gill bleeding rate and average wet weight change of *M. anguillicaudatus* exposed to Zn/Cd-spiked test group

表 4 沉积物中重金属对泥鳅的 21 d LC_{50} (半数致死浓度) 和 EC_{50} (半数渗血效应浓度) 值 *

Tab.4 The 21 d LC_{50} and EC_{50} values of heavy metals in the sediments to *M. anguillicaudatus*

	Zn	Cd
拟合方程	$Y(LC) = 1317.05X - 14.38$ $Y(EC) = 1101.88X - 24.63$	$Y(LC) = 138.45X - 8.19$ $Y(EC) = 119.19X - 10.89$
相关系数 R^2 , P	$R^2(LC) = 0.9669$, $P < 0.01$ $R^2(EC) = 0.9795$, $P < 0.01$	$R^2(LC) = 0.9450$, $P < 0.01$ $R^2(EC) = 0.9754$, $P < 0.01$
$LC_{50}/(mg/kg)$	644	61
95% 置信区间 $/(mg/kg)$	480~808	39~83
$EC_{50}/(mg/kg)$	526	49
95% 置信区间 $/(mg/kg)$	378~675	24~72

* Y 为沉积物中重金属的浓度, X 为死亡率.

2.2.2 沉积物中 Zn、Cd 对铜锈环棱螺的慢性毒性效应 铜锈环棱螺对 Zn、Cd 两种重金属的毒性反应基本一

致. 空白对照组的螺活动均正常,无死亡个体. 高浓度组(Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ试验组)与低浓度组(Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ试验组)出现毒性反应的时间均不同,但表现症状相似,螺逐渐将厖闭合,从水体的上部慢慢沉入底部,而且随着实验时间的延长,螺的活动能力和频率逐渐下降,多数厖壳紧闭,对外界刺激不敏感,而后厖部张开,壳口处出现白色絮状物,直至死亡. 对于实验阶段前期,高浓度组(Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ试验组)的螺刚接触试验溶液时,腹足伸出壳外但不能贴壁爬行,随着时间推移,反应能力急剧下降,呈濒死状态;低浓度组(Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ试验组)螺活动基本正常,但是其分泌物明显增多. 铜锈环棱螺的死亡率、行动迟钝率结果如图 3 所示. 行动迟钝率,以针刺反应进行测定,用针刺螺的腹足,反应明显迟钝或者无反应者认定为迟钝,其中死亡的螺也算入其中.

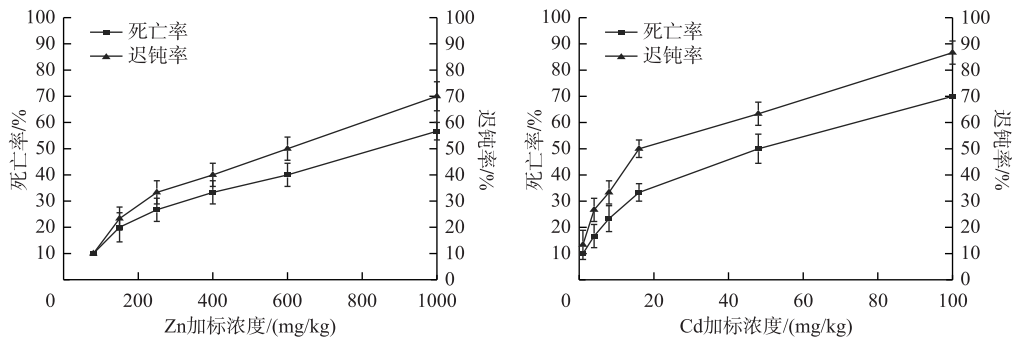


图 3 Zn、Cd 加标试验组中铜锈环棱螺的死亡率、迟钝率

Fig.3 Mortality and sluggishness rate of *B. aeruginosa* in Zn/Cd-spiked test group

从图 3 中可见,随着加标含量的增加,螺的死亡率和行动迟钝率均在上升,与含量均呈显著正相关($P < 0.01$). 当 Zn、Cd 的加标含量分别为 150、4 mg/kg 时,铜锈环棱螺的死亡率、行动迟钝率均超过 10%;当含量超过 600、48 mg/kg,则死亡率、行动迟钝率达到 50% 以上. 由此可见 Cd 对铜锈环棱螺的毒性效应超过 Zn.

根据概率单位法计算,铜锈环棱螺的 21 d 慢性毒性试验的半数致死浓度(LC_{50})和 50% 反应迟钝效应浓度(EC_{50}),结果见表 5.

表 5 沉积物中重金属对铜锈环棱螺的 21 d LC_{50} (半数致死浓度)和 EC_{50} (半数反应迟钝效应浓度)值*

Tab.5 The 21 d LC_{50} and EC_{50} values of heavy metals in the sediment to *B. aeruginosa*

	Zn	Cd
拟合方程	$Y(LC) = 1789.81X - 143.45$ $Y(EC) = 1433.89X - 128.36$	$Y(LC) = 153.08X - 22.38$ $Y(EC) = 122.34X - 26.23$
相关系数 R^2 , P	$R^2(LC) = 0.9322$, $P < 0.01$ $R^2(EC) = 0.9432$, $P < 0.01$	$R^2(LC) = 0.9504$, $P < 0.01$ $R^2(EC) = 0.9665$, $P < 0.01$
$LC_{50}/(mg/kg)$	751	54
95% 置信区间/ (mg/kg)	481 ~ 1021	39 ~ 69
$EC_{50}/(mg/kg)$	589	35
95% 置信区间/ (mg/kg)	289 ~ 879	20 ~ 50

* Y 为沉积物中重金属的浓度, X 为死亡率.

2.2.3 沉积物中 Zn、Cd 对河蚬的慢性毒性效应 在试验过程中,河蚬对 Zn、Cd 两种重金属的毒性反应基本类似. 随着实验时间的延长和加标含量的升高,可观测到的河蚬其斧足活动能力和频率逐渐下降,且对外界刺激不敏感,空白对照组则反应正常,无死亡个体. 在试验前期多数河蚬紧闭双壳,而后闭壳肌松弛,双壳张开,用镊子刺激内部无反应,即表示已死亡. 另外,低含量组中河蚬的斧足伸出壳外,长时间不会收缩;而在高含量组,其斧足只在短时间内伸出,产生了明显的规避行为.

为了使结果更加直观,此处使用存活率和挖洞率来作图,结果如图 4 所示.

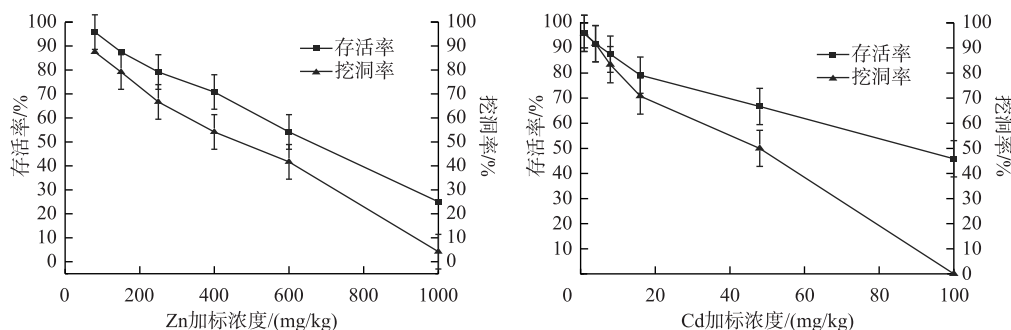


图4 Zn、Cd 加标试验组中河蚬的存活率、挖洞率

Fig.4 Survival rate and burrowing rate of *C. fluminea* in the Zn/Cd-spiked test group

从图中可见,随着重金属含量的增加,河蚬的存活率和挖洞率均在下降,与含量均呈显著正相关 ($P < 0.01$). 当重金属含量分别为 150、8 mg/kg 时,河蚬的死亡率已经超过 10%;在 Zn、Cd 的最高含量组,河蚬的死亡率均超过 50%. 由于当污染物含量较高时,河蚬会通过闭合外壳、减少摄食而降低污染物的摄入量,这种自我保护行为会使在染毒的沉积物中河蚬的死亡率偏低^[29],由此也表明河蚬的耐毒性更强.

根据概率单位法计算,河蚬的 21 d 半数致死浓度 (LC₅₀) 和 50% 挖洞下潜效应浓度 (EC₅₀),结果见表 6. 虽然河蚬对两种重金属的耐毒性均较高,但明显 Cd 对河蚬的毒性效应更强一些.

表 6 沉积物中重金属对河蚬的 21 d LC₅₀(半数致死浓度)和 EC₅₀(半数挖洞下潜效应浓度)值*Tab.6 The 21 d LC₅₀ and EC₅₀ values of heavy metals in the sediment to *C. fluminea*

	Zn	Cd
拟合方程	$Y(LC) = 1272.78X + 15.59$ $Y(EC) = 1091.20X - 71.64$	$Y(LC) = 183.88X - 11.36$ $Y(EC) = 104.10X - 6.65$
相关系数 R^2 , P	$R^2(LC) = 0.9779$, $P < 0.01$ $R^2(EC) = 0.9569$, $P < 0.01$	$R^2(LC) = 0.9390$, $P < 0.01$ $R^2(EC) = 0.9669$, $P < 0.01$
LC ₅₀ /(mg/kg)	652	81
95% 置信区间/(mg/kg)	524~780	52~109
EC ₅₀ /(mg/kg)	474	45
95% 置信区间/(mg/kg)	336~603	33~58

* Y 为沉积物中重金属的浓度, X 为死亡率.

2.2.4 沉积物中 Zn、Cd 对底栖生物的毒性效应讨论 LC₅₀(半数致死浓度)作为毒性试验的一个重要参考指标,能直接反映沉积物的毒性大小,而 EC₅₀(半数效应浓度)测试的生物指标不同,不能进行直接比较,但是可以作为一个辅助分析指标.

从表 4、5、6 中可知, Zn 和 Cd 对 3 种底栖生物的 LC₅₀ 和 EC₅₀ 均在上述置信区间范围内,较为合理. 其中,沉积物中 Zn 的耐毒性最强的是铜锈环棱螺 (LC₅₀ 最大, 751 mg/kg), 耐受性最弱的是泥鳅 (LC₅₀ 最小, 644 mg/kg), 而对 Zn 毒性最敏感的是河蚬 (EC₅₀ 最小, 474 mg/kg), 这也从侧面证实了甲壳类动物对锌的毒性最敏感^[30]. 生物种类的类别不同,其作用位点和作用机制也会存在差异,因此对同一外源本身来说,种类的敏感性也会存在差异性. 对沉积物中 Cd 来说, Cd 对铜锈环棱螺的毒性效应最强 (LC₅₀ 最小, 54 mg/kg), 对河蚬的毒性效应相对来说较弱 (LC₅₀ 最大, 81 mg/kg), 对沉积物 Cd 毒性最敏感的是铜锈环棱螺 (EC₅₀ 最小, 35 mg/kg). 锌、镉等重金属的胁迫作用会引起甲壳类消化细胞溶解酶的肿胀和溶酶体膜稳定性的下降,溶酶体膜的变化可能会导致其内部的水解酶类释放到细胞质内,从而对细胞本身造成损伤;同时也可以导致甲壳类几丁质酶活性降低,从而导致其生理学水平的基因表达发生变化^[31].

上覆水中的 Zn、Cd 的浓度较低,离子浓度分别在 0~40、0~11 μg/L 之间(表 3). 有研究表明 Cd 对淡水

鱼类和甲壳类的 HC_5 (基于保护 95% 生物的毒性阈值) 分别为 75.81 和 10.98 $\mu\text{g/L}$, 而 Zn 对淡水生物全部物种 (包括鱼类、甲壳类和其他无脊椎动物等) 的 HC_5 值为 59.88 $\mu\text{g/L}$, 本实验中 Zn、Cd 的离子浓度低于文献报道的 HC_5 值^[32]. 因此, 本研究中对试验生物的毒性主要是由沉积物中 Zn 和 Cd 所导致的, 上覆水中重金属离子对生物毒性效应贡献较小. 整体来看, 沉积物中 Cd 对底栖生物的毒性效应强于 Zn, 并综合参考之前的研究^[2, 16, 30, 33-36], 可见水体中 Cd 的毒性效应也大于 Zn, 与沉积物中结果一致.

另外, 这也从侧面说明了沉积物中重金属的毒性顺序不同, 重金属对生物的毒性与其在环境中存在的状态有很大的关系. 重金属可以通过络合等作用与沉积物中的组分发生结合, 其结合态的生物可利用性决定了对生物的毒性, 因而需要进一步研究讨论沉积物中重金属的生物有效性与底栖生物毒性的关系^[29].

2.3 沉积物质量基准值的验证以及毒性与风险商的关系

本文采用计算重金属总风险商的方法对沉积物质量基准值进行验证. 本文所验证的 TEL 和 PEL 值来自本团队之前的研究^[15], 其中 TEL 和 PEL 与文献中所述的 $SQC-L$ 和 $SQC-H$ 其代表的意义是一样的. TEL (threshold effect level) 临界效应浓度, 对应的是沉积物重金属质量基准低值 $SQC-L$; PEL (probable effect level) 必然效应浓度, 对应的是沉积物重金属质量基准高值 $SQC-H$. 从 Q_{TEL} 和 Q_{PEL} 来看, 沉积物中 Zn、Cd 的毒性趋势类似 (图 5).

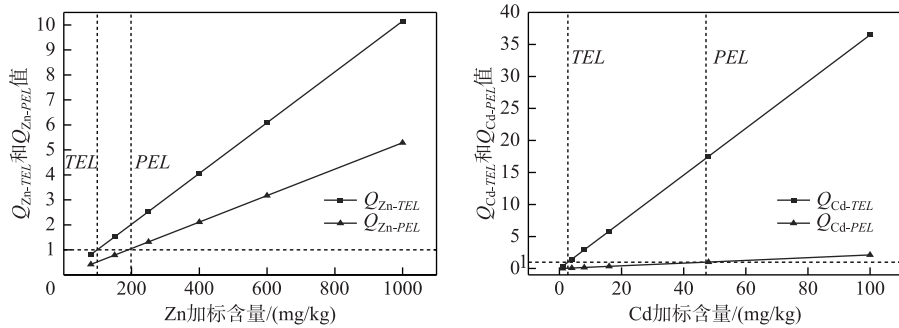


图 5 沉积物中 Zn、Cd 加标含量与 Q_{TEL} 、 Q_{PEL} 的关系

Fig.5 The relationship between Zn/Cd-spiked content in sediments and Q_{TEL} , Q_{PEL}

当 Zn 和 Cd 的加标含量低于 TEL 值时, 此时 $Q_{TEL} < 1$, 则沉积物中的重金属对底栖生物没有危险, 不具有毒性, 参考对比前面 Zn、Cd 对 3 种底栖生物的毒性效应值, Zn 和 Cd 的加标含量均处于低含量且死亡率均低于 10%. 随着 Zn 和 Cd 的加标含量的升高, Q_{TEL} 和 Q_{PEL} 的值也在上升, 当 Zn、Cd 加标含量在 TEL 和 PEL 之间时, 此时 $Q_{TEL} < 1 \leq Q_{PEL}$, 参考前文沉积物中 Zn、Cd 对泥鳅、铜锈环螺、河蚌的毒性效应, 对比死亡率, Zn 对底栖生物的死亡率在 10% ~ 20% 之间, Cd 对底栖生物的死亡率在 10% ~ 30% 之内, 可知毒性均在增大. 当 Zn 和 Cd 的加标含量高于各自的 PEL 值时, 此时 $Q_{PEL} > 1$, 毒性明显, 此时 Zn、Cd 对 3 种底栖生物的毒性效应, 例如死亡率均在 30% 以上, 甚至有的已经超过 50%. 这与 TEL 和 PEL 所代表的意义基本吻合.

沉积物重金属污染的毒性预测和风险评估方法的研究一直都是热点. 除了本文所用的验证方法外, 早在之前就有研究^[29, 37]提出对 TEL 和 PEL 进行检验时, 判定沉积物是否具有毒性的方法: 存活率小于对照组存活率 80% 的测试结果和生物的平均干质量低于对照组 90% 的测试结果被认为有毒性. 该研究^[29, 37]定义 Q 为各浓度梯度测试终点指标与对照组测试终点指标的商, 当重金属的 Q_s (以存活率为终点的 Q 值) 低于 0.8、 Q_w (以湿质量为终点的 Q 值) 低于 0.9 时, 认为有生物毒性, Q_s 低于 0.6 时为毒性明显. 但该方法需要大量的毒性数据, 而且对沉积物重金属污染的毒性预测和风险评估准确性欠佳. 还有一种是典型的 AVS (acid volatile sulfide, 酸挥发性硫化物) - SEM (simultaneously extracted metals, 同时提取金属) 模型法, 计算每个沉积物样品的 ΣSEM 与 AVS 之比 ($\Sigma SEM/AVS$) 以及 ΣSEM 与 AVS 之差 ($\Sigma SEM - AVS$), 但是有较多的研究结果表明^[2, 21-22, 38-41] AVS-SEM 模型有一定局限性, AVS 可能受 pH、氧化还原电位、溶解氧浓度等环境条件的影响而变化, $\Sigma SEM/AVS$ 和 $\Sigma SEM - AVS$ 不能很好地解释沉积物中重金属的毒性, SEM 和 AVS 并不是预测湖

泊沉积物中重金属毒性的合适指标. 本文所用的重金属风险商法^[22]则相对来说比较准确,且局限较少.

另外,Zn、Cd 对泥鳅、螺、河蚬的毒性效应值中,当用除死亡率外的其他指标作为参考值时,虽然没有死亡率明显,但该趋势也具有一定的参考性,同样也能说明重金属在加标含量低于 TEL 值时不具有毒性,高于 PEL 值时具有明显毒性. 从结果来看,该推导得出的 TEL 和 PEL 的值较为合理.

通过相关分析分别研究了基于底栖生物毒性测试的毒性与单个重金属基于 PEL 的总风险商 Q_{i-PEL} (i 代表单个重金属)之间的关系,如图 6 所示. 图中纵坐标 Toxicity 是生物死亡率,由于毒性效应率测试的指标不同,不能进行比较,故沉积物对生物的毒性用单一重金属对应浓度的 3 种底栖生物的死亡率来表示;图中横坐标 Q_{i-PEL} 是单一重金属对应浓度的基于 PEL 的总风险商, Q_{PEL} 作为必然效应浓度的总风险商,更具有参考性.

从图 6 可知,毒性 (Toxicity) 与 Q_{Zn-PEL} 和 Q_{Cd-PEL} 有较高的相关性,其中沉积物毒性与 Q_{Zn-PEL} 的线性拟合相关性最好,沉积物毒性与 Q_{Cd-PEL} 的相关性则次之. 从图中线性拟合的结果,可知当沉积物中重金属风险商值上升时,沉积物中重金属对生物的毒性也在增加,由于每个风险商值对应的是不同的重金属浓度,应证了当重金属浓度的增加时,对生物的毒性也在增加,很好地解释了鄱阳湖沉积物重金属的毒性,这说明了该推导出沉积物基准值较为合理. 同时,也表明使用计算重金属总风险商的方法对沉积物质量基准值进行验证是一种合理的验证方法,而使用沉积物基准值 TEL 和 PEL 是预测湖泊沉积物中重金属毒性的合适指标. 根据线性拟合数据,也从侧面说明了沉积物中 Cd 的毒性明显强于 Zn (直线斜率 $26.58 > 12.20$).

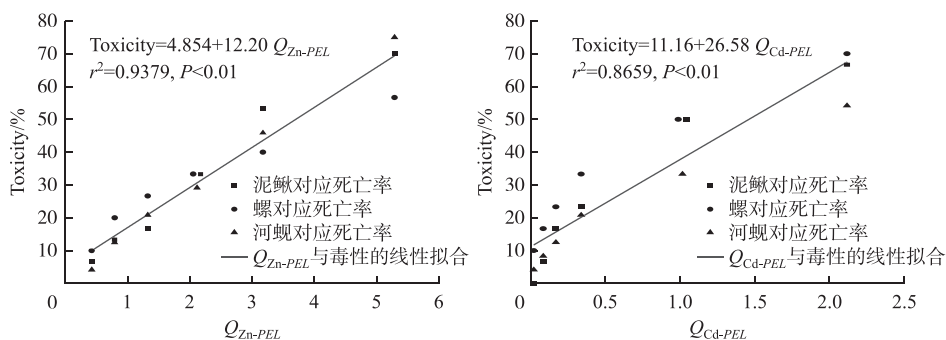


图 6 沉积物毒性与 Q_{Zn-PEL} 、 Q_{Cd-PEL} 之间的相关性

Fig.6 Correlations between sediment toxicities and Q_{Zn-PEL} , Q_{Cd-PEL}

2.4 鄱阳湖沉积物 Zn、Cd 基准值与国内外不同流域相关基准比较

本研究所验证的鄱阳湖沉积物中 Zn、Cd 的质量基准值与国内外不同流域相关基准比较如表 7 所示. 与国内其他流域相比,鄱阳湖 Zn 的 TEL 值与滇池^[42]相差不大,但低于辽河^[43]、太湖^[43]及湘江衡阳段^[11],其中湘江衡阳段 Zn 的 PEL 值远高于鄱阳湖的 PEL 值,其原因是其选取的 Zn 的水质基准值较大. Cd 的 TEL 值与其他流域相比都较小,其原因是鄱阳湖沉积物中 Cd 含量相对于其他流域都较低,且 Cd 的平衡分配系数较低. 本研究所验证的 TEL 和 PEL 值与香港临时沉积物质量基准^[44]、阳金希等^[45]研究的中国七大淡水水体沉积物重金属质量基准 TEL 和 PEL 及美国大气与海洋管理局^[46]制订的 ERL 和 ERM 相比,除 Zn 的 PEL 值相比来说均小,其余均相差不大.

不同流域的沉积物性质和当地环境是不断变化的,情况各有不同,制定沉积物基准值的目的是保护水生生物不受污染物影响,可为我国流域水环境质量基准、标准管理工作提供相对可靠的理论数据,具有较强的参考性. 另外再综合前文底栖生物的毒性试验的结果,认为该推导得出的鄱阳湖沉积物 Zn、Cd 质量基准 TEL 和 PEL 基本合理,具有一定的适用性.

表 7 鄱阳湖沉积物中 Zn、Cd 的沉积物质量基准值与国内外不同流域相关基准比较
Tab.7 The comparison of SQC for Zn, Cd between the sediments in Lake Poyang and other basins

流域	Zn/(mg/kg)	Cd/(mg/kg)	来源
鄱阳湖 SQC-低值	98.51	2.74	江良等 ^[15]
鄱阳湖 SQC-高值	189.06	47.20	江良等 ^[15]
滇池	106.4	5.56	陈云增等 ^[42]
辽河	177.7	5.42	邓保乐等 ^[43]
太湖	201.5	6.42	邓保乐等 ^[43]
湘江衡阳段	1360.40	2.34	韩超南等 ^[11]
香港 ISQV-低值	200	1.50	Chapman 等 ^[44]
香港 ISQV-高值	410	9.60	Chapman 等 ^[44]
七大水系 TEL	79.9	2.58	阳金希等 ^[45]
七大水系 PEL	461	19.6	阳金希等 ^[45]
效应范围低值 ERL	150	1.20	美国大气与海洋管理局 ^[46]
效应范围中值 ERM	410	9.60	美国大气与海洋管理局 ^[46]

3 结论

1) 沉积物中 Cd 对泥鳅、铜锈环棱螺、河蚬的毒性效应强于 Zn. 其中 Zn 对 3 种底栖生物的毒性效应顺序是泥鳅>河蚬>铜锈环棱螺;Cd 的毒性效应顺序是铜锈环棱螺>泥鳅>河蚬. 对于 Zn 和 Cd 来说,3 种底栖生物都属于敏感物种,泥鳅相对来说属于最敏感物种.

2) Zn 和 Cd 的 TEL 值(98.51、2.74 mg/kg),PEL 值(189.06、47.20 mg/kg)具有一定适用性,基本符合其所代表的意义,比较合理. 当 Zn、Cd 的加标含量低于 TEL 值时, $Q_{TEL}<1$,不具有毒性;当加标含量高于 PEL 值时, $Q_{PEL}>1$,毒性明显. 通过生物的毒性试验对基准的推导值进行验证是很有必要的,为进一步分析基准值的合理性和适用性,还需更多的生物试验来验证.

4 参考文献

[1] Davutluoglu OI, Seckin G, Kalat DG *et al.* Speciation and implications of heavy metal content in surface sediments of Akyatan Lagoon-Turkey. *Desalination*, 2010, **260**(1/2/3): 199-210. DOI: 10.1016/j.desal.2010.04.031.

[2] Han YW, Zhang YF, Chen M *et al.* Toxicity of Pb/Cd-spiked freshwater sediments to *Corbicula fluminea*. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, **10**(4): 129-137. [韩雨薇, 张彦峰, 陈萌等. 沉积物中重金属 Pb 和 Cd 对河蚬的毒性效应研究. *生态毒理学报*, 2015, **10**(4): 129-137.]

[3] Tekin-Özan S, Kir İ. Seasonal variations of heavy metals in some organs of carp (*Cyprinus carpio* L., 1758) from Beyşehir Lake (Turkey). *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **138**(1/2/3): 201-206. DOI: 10.1007/s10661-007-9765-4.

[4] Liu X, Wang Z, Wang XL *et al.* Ecological risks assessment of selected heavy metals in the waters of Chinese lakes based on species sensitivity distributions. *J Lake Sci*, 2018, **30**(5): 1206-1217. DOI: 10.18307/2018.0504. [刘昔, 王智, 王学雷等. 应用物种敏感性分布评价中国湖泊水体中重金属污染的生态风险. *湖泊科学*, 2018, **30**(5): 1206-1217.]

[5] Hong YJ, Feng CL, Xu ZX *et al.* Advances on ecotoxicity effects of heavy metals to aquatic organisms and the mechanisms. *Environmental Engineering*, 2019, **37**(11): 1-9. DOI: 10.13205/j.hjgc.201911001. [洪亚军, 冯承莲, 徐祖信等. 重金属对水生生物的毒性效应机制研究进展. *环境工程*, 2019, **37**(11): 1-9.]

[6] Yang C, Wang PF, Liu JJ *et al.* Vertical distribution and migration of heavy metals in sediment cores of Taihu Lake. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, **35**(3): 548-557. DOI: 10.11654/jaes.2016.03.019. [杨陈, 王沛芳, 刘佳佳等. 太湖沉积物中重金属的垂向分布特征及迁移转化. *农业环境科学学报*, 2016, **35**(3): 548-557.]

[7] Leonard EN, Ankley GT, Hoke RA. Evaluation of metals in marine and freshwater surficial sediments from the environmental monitoring and assessment program relative to proposed sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, **15**(12): 2221-2232. DOI: 10.1002/etc.5620151216.

- [8] Zhu LY, Deng BL, Liu NN *et al.* Application of equilibrium partitioning approach to derive sediment quality criteria for heavy metals. *Research of Environmental Sciences*, 2009, **22**(7): 762-767. DOI: 10.13198/j.res.2009.07.12.zhuly.002. [祝凌燕, 邓保乐, 刘楠楠等. 应用相平衡分配法建立污染物的沉积物质量基准. 环境科学研究, 2009, **22**(7): 762-767.]
- [9] Burton J. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, 2002, **3**(2): 65-76. DOI: 10.1007/s102010200008.
- [10] Chen JS, Wang FY. Some problems on sediment quality criteria. *Environmental Chemistry*, 1992, **11**(3): 60-70. [陈静生, 王飞越. 关于水体沉积物质量基准问题. 环境化学, 1992, **11**(3): 60-70.]
- [11] Han CN, Qin YW, Zheng BH, *et al.* Application of equilibrium partitioning approach to establish sediment quality criteria for heavy metals in Hengyang section of Xiangjiang river. *Environmental Science*, 2013, **34**(5): 1715-1724. DOI: 10.13227/j.hjks.2013.05.027. [韩超南, 秦延文, 郑丙辉等. 应用相平衡分配法建立湘江衡阳段沉积物重金属质量基准. 环境科学, 2013, **34**(5): 1715-1724.]
- [12] Hou J, Wang C, Wang PF *et al.* Sediment quality guidelines and potential ecological risk assessment for heavy metals based on equilibrium partitioning approach in Taihu Lake. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(12): 2951-2959. DOI: 10.13671/j.hjksxb.2012.12.013. [侯俊, 王超, 王沛芳等. 基于平衡分配法的太湖沉积物重金属质量基准及其在生态风险评估中的应用研究. 环境科学学报, 2012, **32**(12): 2951-2959.]
- [13] Fang T, Xu XQ. Establishment of sediment quality criteria for metals in water of the Yangtze River using equilibrium-partitioning approach. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2007, **16**(4): 525-531. [方涛, 徐小清. 应用平衡分配法建立长江水系沉积物金属相对质量基准. 长江流域资源与环境, 2007, **16**(4): 525-531.]
- [14] Hong S, Chen JS, Cheng BQ. Research on suspended matter and sediment quality criteria for metals in Yellow River using “equilibrium partitioning-biological effect” approach. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2006, **28**(12): 61-65. [洪松, 陈静生, 程兵岐. 黄河水系悬浮物和沉积物重金属质量基准研究. 武汉理工大学学报, 2006, **28**(12): 61-65.]
- [15] Jiang L, Gong XF, Yuan SF *et al.* Study on the sediment quality criteria and ecological risk assessment for heavy metals in Poyang Lake. *Environmental Pollution and Control*, 2020, **42**(1): 94-100. [江良, 弓晓峰, 袁少芬等. 鄱阳湖沉积物重金属质量基准研究及其生态风险评估. 环境污染与防治, 2020, **42**(1): 94-100.]
- [16] Zhao YM, Zhang L, Qin YW *et al.* Bio-toxicity of Cadmium-spiked sediments to *Misgurnus anguillicaudatus*. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2011, **6**(1): 80-86. [赵艳民, 张雷, 秦延文等. 镉“加标”沉积物对泥鳅(*Misgurnus anguillicaudatus*)生物毒性研究. 生态毒理学报, 2011, **6**(1): 80-86.]
- [17] Nan P, Xia XH, Du QY *et al.* Genotoxic effects of 8-hydroxylquinoline in loach (*Misgurnus anguillicaudatus*) assessed by the micronucleus test, comet assay and RAPD analysis. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2013, **35**(3): 434-443. DOI: 10.1016/j.etap.2013.02.005.
- [18] Zhang YM, Wang YJ, Yu RL *et al.* Effects of heavy metals Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} on DNA damage of loach *Misgurnus anguillicaudatus*. *Frontiers of Biology in China*, 2008, **3**(1): 50-54. DOI: 10.1007/s11515-008-0012-3.
- [19] Kraak MHS, Scholten MCT, Peeters WHM *et al.* Biomonitoring of heavy metals in the Western European Rivers Rhine and Meuse using the freshwater mussel *Dreissena polymorpha*. *Environmental Pollution*, 1991, **74**(2): 101-114. DOI: 10.1016/0269-7491(91)90107-8.
- [20] Pasteris A, Vecchi M, Reynoldson TB *et al.* Toxicity of copper-spiked sediments to *Tubifex tubifex* (Oligochaeta, Tubificidae): A comparison of the 28-day reproductive bioassay with a 6-month cohort experiment. *Aquatic Toxicology*, 2003, **65**(3): 253-265. DOI: 10.1016/S0166-445X(03)00136-X.
- [21] Han YW, Zhong WJ, Zhang YF *et al.* Toxicities of Pb/Cd-spiked freshwater sediments to *Misgurnus anguillicaudatus* and assessment of Pb/Cd sediment quality guidelines. *Research of Environmental Sciences*, 2015, **28**(7): 1078-1084. [韩雨薇, 钟文珏, 张彦峰等. 沉积物中 Pb 和 Cd 对泥鳅的毒性效应及其基准阈值的验证. 环境科学研究, 2015, **28**(7): 1078-1084.]
- [22] Zhang YF, Han YW, Yang JX *et al.* Toxicities and risk assessment of heavy metals in sediments of Taihu Lake, China, based on sediment quality guidelines. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **62**: 31-38. DOI: 10.1016/j.jes.2017.08.002.
- [23] Giesy JP, Graney RL, Newsted JL *et al.* Comparison of three sediment bioassay methods using Detroit river sediments. *En-*

- Environmental Toxicology and Chemistry*, 1988, **7**(6): 483-498. DOI: 10.1002/etc.5620070608.
- [24] Agra AR, Soares AMVM. Effects of two insecticides on survival, growth and emergence of *Chironomus riparius* Meigen. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **82**(4): 501-504. DOI: 10.1007/s00128-009-9658-z.
- [25] Ristola T, Kukkonen JVK, Pellinen J. Body residues and responses of the midge *Chironomus riparius* to sediment-associated 2,4,5-trichlorophenol in subchronic and chronic exposures. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, **37**(1): 42-49. DOI: 10.1007/s002449900488.
- [26] Wang LX, Chen JS, Hong S *et al.* The new advances of sediment quality criteria for heavy metals—The biological effect database-based approach. *Environmental Science and Technology*, 2001, **24**(2): 4-8. [王立新, 陈静生, 洪松等. 水体沉积物重金属质量基准研究新进展——生物效应数据库法. 环境科学与技术, 2001, **24**(2): 4-8.]
- [27] He JL, Xu GY, Zhu HM eds. Study on soil environment background value in Jiangxi Province. Beijing: China Environment Science Press, 2006. [何纪力, 徐光炎, 朱惠民. 江西省土壤环境背景值研究. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.]
- [28] Shen HY, Zhang HY, Liu L *et al.* Bio-Toxicity and bioavailability of metal-spiked freshwater sediments to benthic invertebrates. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(1): 272-280. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.01.018. [沈洪艳, 张红燕, 刘丽等. 淡水沉积物中重金属对底栖生物毒性及其生物有效性研究. 环境科学学报, 2014, **34**(1): 272-280.]
- [29] Long ER, MacDonald DD. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human and Ecological Risk Assessment*, 1998, **4**(5): 1019-1039. DOI: 10.1080/10807039891284956.
- [30] Wu FC, Feng CL, Cao YJ *et al.* Toxicity characteristic of zinc to freshwater biota and its water quality criteria. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2011, **6**(4): 367-382. [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. 生态毒理学报, 2011, **6**(4): 367-382.]
- [31] Wang XY, Yang HS, Wang Q. Ecotoxicological effects of heavy metal pollution on bivalves: A review. *Marine Sciences*, 2009, **33**(10): 112-118. [王晓宇, 杨红生, 王清. 重金属污染胁迫对双壳类生态毒理效应研究进展. 海洋科学, 2009, **33**(10): 112-118.]
- [32] Kong XZ, He W, Qin N *et al.* Assessing acute ecological risks of heavy metals to freshwater organisms by species sensitivity distributions. *China Environmental Science*, 2011, **31**(9): 1555-1562. [孔祥臻, 何伟, 秦宁等. 重金属对淡水生物生态风险的物种敏感性分布评估. 中国环境科学, 2011, **31**(9): 1555-1562.]
- [33] Xu YJ, Liu XZ, Ma AJ. Current research on toxicity effect and molecular mechanism of heavy metals on fish. *Marine Sciences*, 2004, **28**(10): 67-70. [徐永江, 柳学周, 马爱军. 重金属对鱼类毒性效应及其分子机理的研究概况. 海洋科学, 2004, **28**(10): 67-70.]
- [34] Liu DQ, Li XF, Fu WQ *et al.* Water quality criteria of zinc for the protection of freshwater organisms and its ecological risk in China. *Environmental Engineering*, 2017, **35**(9): 18-23. DOI: 10.13205/j.hjgc.201709004. [刘大庆, 李小峰, 付卫强等. 我国淡水中锌的水生生物水质基准和生态风险. 环境工程, 2017, **35**(9): 18-23.]
- [35] Yan ZG, Meng W, Liu ZT *et al.* Biological criteria for freshwater Cd in China. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, **29**(11): 2393-2406. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2009.11.020. [闫振广, 孟伟, 刘征涛等. 我国淡水水生生物镉基准研究. 环境科学学报, 2009, **29**(11): 2393-2406.]
- [36] Wu FC, Meng W, Cao YJ *et al.* Derivation of aquatic life water quality criteria for cadmium in freshwater in China. *Research of Environmental Sciences*, 2011, **24**(2): 172-184. DOI: 10.13198/j.res.2011.02.52.wufch.003. [吴丰昌, 孟伟, 曹宇静等. 镉的淡水水生生物水质基准研究. 环境科学研究, 2011, **24**(2): 172-184.]
- [37] Ingersoll CG, MacDonald DD, Wang N *et al.* Predictions of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, **41**(1): 8-21. DOI: 10.1007/s002440010216.
- [38] De Jonge M, Dreesen F, De Paep J *et al.* Do acid volatile sulfides (AVS) influence the accumulation of sediment-bound metals to benthic invertebrates under natural field conditions? *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(12): 4510-4516. DOI: 10.1021/es8034945.
- [39] Lee BG, Griscom SB, Lee JS *et al.* Influences of dietary uptake and reactive sulfides on metal bioavailability from aquatic sediments. *Science*, 2000, **287**(5451): 282-284. DOI: 10.1126/science.287.5451.282.
- [40] Zhuang W, Gao XL. Acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in surface sediments of the southwestern coastal Laizhou Bay, Bohai Sea: Concentrations, spatial distributions and the indication of heavy metal pollution status.

- Marine Pollution Bulletin*, 2013, **76**(1/2): 128-138. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.09.016.
- [41] De Jonge M, Blust R, Bervoets L. The relation between Acid Volatile Sulfides (AVS) and metal accumulation in aquatic invertebrates: Implications of feeding behavior and ecology. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1381-1391. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.01.001.
- [42] Chen YZ, Yang H, Zhang ZK *et al.* Application of equilibrium partitioning approach to the assessment of sediment quality in Dianchi Lake. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, **26**(9): 1545-1552. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2006.09.023. [陈云增, 杨浩, 张振克等. 相平衡分配法在滇池沉积物环境质量评价中的应用研究. 环境科学学报, 2006, **26**(9): 1545-1552.]
- [43] Deng BL, Zhu LY, Liu M *et al.* Sediment quality criteria and ecological risk assessment for heavy metals in Taihu Lake and Liao River. *Research of Environmental Sciences*, 2011, **24**(1): 33-42. DOI: 10.13198/j.res.2011.01.35.dengby.015. [邓保乐, 祝凌燕, 刘慢等. 太湖和辽河沉积物重金属质量基准及生态风险评估. 环境科学研究, 2011, **24**(1): 33-42.]
- [44] Chapman PM, Allard PJ, Vigers GA. Development of sediment quality values for Hong Kong special administrative region: A possible model for other jurisdictions. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, **38**(3): 161-169. DOI: 10.1016/S0025-326X(98)00162-3.
- [45] Yang JX, Zhang YF, Zhu LY. Pollution and risk assessment of typical heavy metals in river sediments of seven major watersheds in China. *Research of Environmental Sciences*, 2017, **30**(3): 423-432. [阳金希, 张彦峰, 祝凌燕. 中国七大水系沉积物中典型重金属生态风险评估. 环境科学研究, 2017, **30**(3): 423-432.]
- [46] NOAA ed. NOAA screening quick reference tables (SQuiRT) Coastal Protection and Restoration Division. Washington DC: NOAA, 1999.