

# 湘江沉积物镉和汞质量基准的建立及其应用

蒋博峰<sup>1</sup> 桑磊鑫<sup>1,2</sup> 孙卫玲<sup>1\*</sup> 郝伟<sup>1</sup> 李丽<sup>1</sup> 邓宝山<sup>1</sup>

(1. 北京大学环境科学与工程学院, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 城市人居环境科学与技术重点实验室, 深圳 518055)

摘要: 沉积物质量基准是保护底栖生物免受污染物危害的保护性临界水平, 可用来评估与沉积物结合的污染物的影响, 并为底栖生物保护和沉积物的科学管理提供依据. 分析了湘江 43 个采样点沉积物、上覆水、间隙水和植物中 Cd 和 Hg 含量, 选取钩虾做沉积物毒理实验, 利用相平衡分配法、加标毒理实验法和背景值法确定湘江沉积物 Cd 和 Hg 质量基准低值(SQC-L) 分别为  $1.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 基准高值(SQC-H) 分别为  $28.32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 经与国内外基准值比较, 并与底栖生物监测数据和植物监测数据对比分析, 表明确定的基准值合理. 应用该基准值评价湘江沉积物质量现状发现, 湘江沉积物 Cd 和 Hg 含量低于 SQC-L 和高于 SQC-H 的采样点所占比例较低, 74.4% 和 76.7% 的采样点沉积物 Cd 和 Hg 含量在 SQC-L 和 SQC-H 之间.

关键词: 沉积物质量基准; 重金属; 相平衡分配法; 加标毒理实验; 湘江

中图分类号: X820 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)01-0098-10

## Derivation and Application of Sediment Quality Criteria of Cd and Hg for the Xiangjiang River

JIANG Bo-feng<sup>1</sup>, SANG Lei-xin<sup>1,2</sup>, SUN Wei-ling<sup>1</sup>, HAO Wei<sup>1</sup>, LI Li<sup>1</sup>, DENG Bao-shan<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Key Laboratory for Urban Habitat Environmental Science and Technology, School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** Sediment quality criterion (SQC) is the concentrations of sediment-associated contaminants that are unlikely to be associated with sediment toxicity or other adverse effects on benthic invertebrates. Thus, the derivation of SQC is crucial to protect benthic invertebrates, and can serve as the tool for scientific sediment management. Sediment, interstitial water, and plant samples were collected at 43 sampling sites from the Xiangjiang River, and metal concentrations were determined. Based on equilibrium partitioning approach, spiked sediment toxicity approach using *Hyalella azteca*, and background value approach, SQC for Cd and Hg in the Xiangjiang River was derived. Results showed that, SQC-L for Cd and Hg in the Xiangjiang River were  $1.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and  $0.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  respectively, and SQC-H were  $28.32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and  $0.79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  respectively. SQC were comparable to those in previous studies. Also, the reasonability of SQC was demonstrated by the heavy metal concentrations in plants, matching sediment chemistry and toxicity data for benthic invertebrates in the Xiangjiang River. To assess the sediment quality of Xiangjiang, metal concentrations in sediment samples were compared with the SQC. It was found that the proportion of sampling sites with Cd and Hg concentrations lower than SQC-L or higher than SQC-H was low, and 74.4% and 76.7% of sampling sites showed Cd and Hg concentrations between SQC-L and SQC-H.

**Key words:** sediment quality criteria; heavy metals; equilibrium partitioning approach; spiked sediment toxicity approach; the Xiangjiang River

沉积物是底栖生物的栖息场所,也是水生生态系统的重要组成部分,它既是污染物的“汇”,也是污染物的“源”,保护其不受污染对维持一个良好的水生生态环境至关重要<sup>[1-4]</sup>. 沉积物质量基准是使底栖生物免受污染物危害的保护性临界水平,可用来评估与沉积物结合污染物的影响,能为沉积物的科学管理提供依据<sup>[5,6]</sup>. 它可分为基准低值(SQC-L)和基准高值(SQC-H): SQC-L 是指当沉积物中污染物浓度低于该值时,不会对底栖生物造成影响; SQC-H 是指当沉积物中污染物浓度高于该值时,极

可能对底栖生物造成影响;当沉积物中污染物浓度介于低值和高值之间时,可能会对底栖生物造成影响<sup>[7]</sup>.

国外关于沉积物质量基准的研究始于 20 世纪 80 年代,提出了许多制定基准的方法,包括背景值法、表观效应阈值法、筛选水平浓度法、加标毒理

收稿日期: 2012-03-14; 修订日期: 2012-05-06  
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07212-001)  
作者简介: 蒋博峰(1988~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境污染化学, E-mail: jiangbofeng@iee.pku.edu.cn  
\* 通讯联系人, E-mail: wlsun@pku.edu.cn

实验法、相平衡法、生物效应数据库法等<sup>[2,7,8]</sup>。其中应用较广的是相平衡法和生物效应数据库法<sup>[7,9]</sup>。荷兰<sup>[10,11]</sup>、英国<sup>[12]</sup>和挪威<sup>[13~15]</sup>等国家和地区利用相平衡法制定了沉积物质量基准; 加拿大<sup>[16~18]</sup>、美国佛罗里达州<sup>[19~21]</sup>、澳大利亚、新西兰<sup>[11,22]</sup>和香港<sup>[23,24]</sup>等国家和地区利用生物效应数据库法制定了沉积物质量基准。加标毒理实验法的应用虽不如以上两种方法广泛,但越来越受到重视<sup>[25,26]</sup>。我国关于沉积物质量基准的研究起步稍晚于国外,由于缺乏生物毒理数据和实地生物监测数据,多数研究采用相平衡法<sup>[27~33]</sup>,很少采用生物效应数据库法<sup>[34]</sup>。

湘江是长江重要支流之一,也是湖南省内最大、最重要的河流。湘江流域遍布锌、铅、铜、锰等矿,重金属污染物大量排放并富集于沉积物中<sup>[35~37]</sup>,重金属毒性持久且不可降解,因此危害严重<sup>[38~40]</sup>。但是,除个别江段外<sup>[41]</sup>,尚未有人对湘江全河段沉积物 Cd 和 Hg 质量基准的制定进行过系统研究。本研究采集了湘江全流域的沉积物、上覆水、间隙水和植物样品,分析了样品中重金属含量;并用底栖生物钩虾进行了沉积物加标毒理实验;在此基础上用相平衡法结合湘江沉积物重金属背景值和毒理实验数据确定了 Cd 和 Hg 的沉积物质量基准值,用国内外已有基准值、底栖生物监测数据和植物监测数据进行对比分析,并用此基准值评价了湘江沉积物质量。本研究结果为制定符合当地实际的沉积物质量标准提供了基础数据,并为湘江沉积物的重金属污染治理提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样和预处理

2010年1月从湘江进入湖南后至洞庭湖入湖口共布设43个点,采集沉积物、上覆水、间隙水和植物样品(图1)。沉积物用抓泥器采集,置于聚乙烯塑料瓶中密封。塑料瓶加满样品不留空隙,样品低温保存于冰块中带到实验室,在实验室-20℃保存以备后续分析。上覆水用塑料瓶采集,加酸保存。植物则放入塑料袋中保存。沉积物样品分析时,先解冻,直接取样测定酸挥发性硫化物(AVS)和含水率,然后取湿沉积物放入离心管中在4000 r·min<sup>-1</sup>的条件下离心30 min,上清液(间隙水)过0.45 μm膜,滤液置于塑料瓶中待测。脱水后的沉积物室温下风干,过63 μm筛,<63 μm部分进行重金属总量和形态测定。上覆水过0.45 μm膜,滤液置于塑料

瓶中待测。植物样品用自来水洗净,将根、茎和叶分别剪下,放入烘箱80℃烘干。之后磨成粉末,分别分析植物不同部位金属含量。

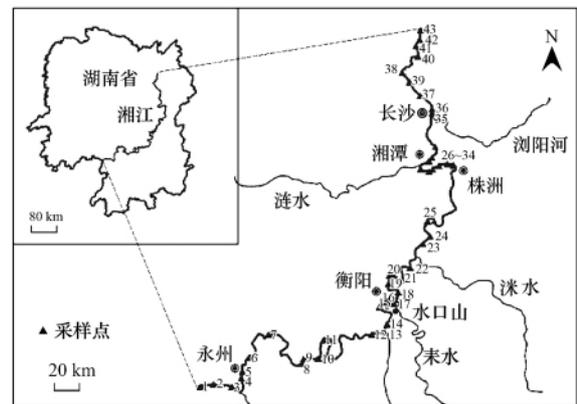


图1 湘江采样点分布示意

Fig. 1 Sampling sites of the Xiangjiang River

## 1.2 样品分析与测定

### 1.2.1 金属分析

**沉积物金属总量:**称取1 g样品至聚四氟乙烯烧杯中,然后依次加入10 mL浓HNO<sub>3</sub>, 6 mL HF和6 mL HClO<sub>4</sub>,消解,蒸至近干。

**金属残渣态含量:**采用 Tessier<sup>[42]</sup>的五步连续提取法进行重金属形态分析。具体方法:准确称取1 g样品于离心管中,依次加入相应的提取试剂。分别提取完前4种形态(交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机质结合态)后,将剩余物转移至聚四氟乙烯烧杯中,然后依次加入10 mL浓HNO<sub>3</sub>, 6 mL HF和6 mL HClO<sub>4</sub>,消解,蒸至近干。

**植物中金属总量:**称取1 g样品,加入浓HNO<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>消解。

上述各步消解完成后,将剩余物转移到50 mL容量瓶中,用2% HNO<sub>3</sub>溶液定容,过0.45 μm滤膜,滤液置于塑料瓶中待测。

上述消解样品和间隙水中Cd含量用ICP-MS(Thermo Fisher XSeries, Thermo Fisher Scientific)测定,Hg含量用原子荧光光度计(AFS-9130,北京吉天)测定。

### 1.2.2 AVS和上覆水离子含量

采用氮气载气HCl提取法测定AVS含量<sup>[43]</sup>,准确称取湿沉积物5~20 g于三口瓶中,加入20 mL 6 mol·L<sup>-1</sup>的盐酸,通入氮气,流速控制在100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>,反应产生挥发性H<sub>2</sub>S,通过测定H<sub>2</sub>S来确定AVS含量。H<sub>2</sub>S的含量用分光光度计(UV-1800, Shimadzu)测定。

上覆水中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  含量用离子色谱测定 (ICS-2500, Dionex), 并计算其硬度。

### 1.3 加标毒理实验

本研究选取钩虾 (*Hyalella azteca*) 作为实验生物。钩虾是美国材料与试验协会 (ASTM) 推荐的毒理实验生物, 它具有对沉积物毒性敏感、直接与沉积物接触和能耐受不同性质沉积物等特点<sup>[44]</sup>。具体步骤如下。

取过 63  $\mu\text{m}$  筛沉积物样品 45 g 置于 300 mL 烧杯中, 并加入 180 mL 湘江上覆水。对于 Cd 加标毒理实验, 设置 8 个浓度梯度 ( $0 \sim 250 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), 每个浓度设两个平行。保持充分搅拌 4 h, 然后老化一个月。

老化完成后弃去上清液, 并重新加入 180 mL 干净湘江上覆水。之后每个烧杯加入 10 只成熟钩虾 (体长 1 cm 左右)。实验阶段, 日均温度保持在  $23^\circ\text{C}$ , 光周期为 12L: 12D, 用曝气头曝气使溶解氧  $> 2.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 实验过程中不换水, 隔天喂食一次。每天测量水溶液的 pH、溶解氧、电导率等参数。同时, 每天观测钩虾, 记录钩虾的活动及存活情况。实验共进行 10 d。对于 Hg 加标毒理实验, 同样设置 8 个浓度梯度 ( $0 \sim 18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), 每个浓度设两个平行。其他步骤与 Cd 相同。

根据加标毒理实验法得到的浓度效应曲线, 可以选择不同的效应浓度分别作为 SQC-L 或 SQC-H。Simpson 等<sup>[25]</sup> 认为 10% 致死浓度 ( $\text{LC}_{10}$ ) 比较适合作为对生物无毒性的值, 即 SQC-L; 而半数致死浓度 ( $\text{LC}_{50}$ ) 可作为对生物有毒性的值, 即 SQC-H<sup>[45]</sup>。

### 1.4 相平衡法

相平衡分配法建立在 3 个经验假设<sup>[46]</sup> 之上: ① 化学物质在沉积物和间隙水两相之间的交换速率快且可逆, 处于热力学平衡状态, 因而可以用沉积物/间隙水分配系数 ( $K_p$ ) 描述; ② 沉积物中化学物质的生物有效性与间隙水中该物质浓度呈良好相关性, 但与沉积物中重金属总浓度并不相关; ③ 底栖生物和上覆水生物对化学物质敏感性相近, 因而可将水质基准应用于沉积物质量基准计算。相平衡分配法计算重金属的沉积物质量基准公式如下<sup>[33, 47-50]</sup>。

$$\text{SQC} = K_p \times \text{WQC} + [\text{Me}_i]_r + [\text{Me}_i]_{\text{AVS}} \quad (1)$$

$$K_p = C_s / C_w \quad (2)$$

$$C_s = C_T \times (1 - A) \quad (3)$$

$$\text{SQC} = K_p \times \text{WQC} + [\text{Me}_i]_r \quad (4)$$

式中, SQC ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 为沉积物质量基准; WQC ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 为地表水重金属环境质量基准或标准;  $K_p$  为重金属在沉积物和间隙水两相间的分配系数,

即沉积物中具有生物效应的金属含量  $C_s$  ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 和间隙水中金属含量  $C_w$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 比值;  $C_T$  ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 为沉积物中重金属总量;  $A$  为沉积物中残渣态重金属所占比例;  $[\text{Me}_i]_r$  ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 为残渣态重金属含量;  $[\text{Me}_i]_{\text{AVS}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 是与 AVS 结合的重金属含量。研究表明, 与 AVS 结合的二价金属主要是 Cu、Zn、Pb、Cd 和 Ni, 而 Hg 与 AVS 结合能力很弱<sup>[31]</sup>。因此对于 Hg 采用公式 (4) 计算。

USEPA<sup>[51]</sup> 基于大量毒理实验并考虑硬度修正, 提出长期水质标准值 (criterion continuous concentration, CCC) 和短期水质标准值 (criterion maximum concentration, CMC)。可以将根据 CCC 和 CMC 计算的沉积物质量基准值分别当作 SQC-L 和 SQC-H。

### 1.5 基准值确定方法

本研究综合采用相平衡法、加标毒理实验法和背景值法确定湘江沉积物镉和汞质量基准值 (图 2)。

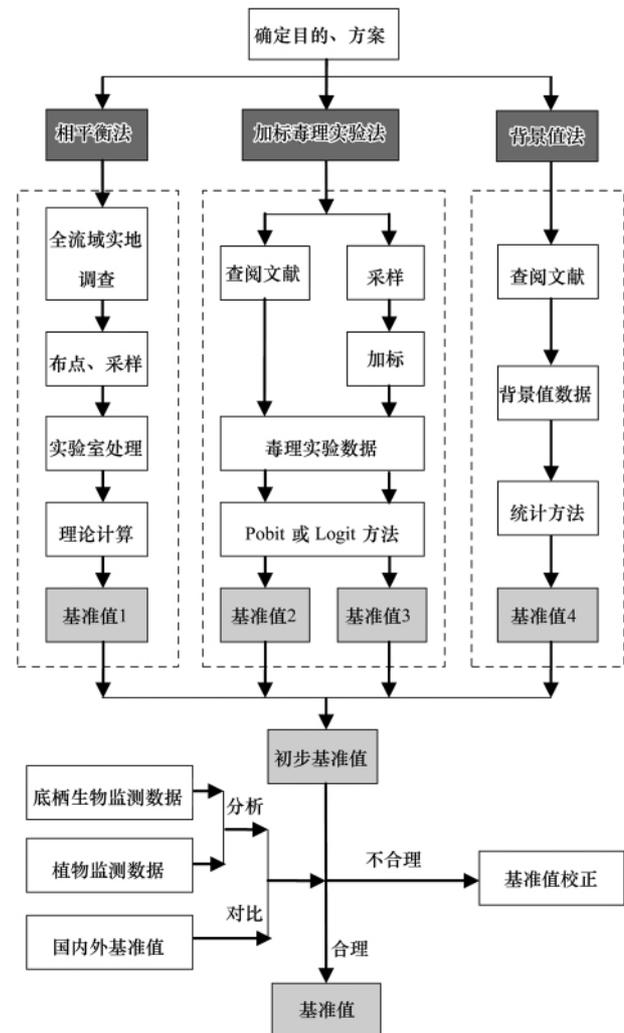


图 2 基准值确定流程示意

Fig. 2 Derivation of sediment quality criteria

相平衡法所得基准值记为基准值 1. 加标毒理实验包括两组数据: 根据文献中湘江沉积物加标毒理实验数据所得基准值记为基准值 2, 本研究加标毒理实验所得基准值记为基准值 3. 文献中背景值法所得基准值<sup>[52]</sup>记为基准值 4. 将上述基准值取几何平均值<sup>[7]</sup>, 作为湘江沉积物的初步基准值. 通过与国内外基准值比较, 并与底栖生物监测数据和植物监测数据对比分析, 以验证其合理性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物和间隙水金属含量

沉积物中 Cd 和 Hg 含量(表 1) 均值(范围) 分别为  $14.49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $1.06 \sim 55.81 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 和  $0.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $0.03 \sim 0.33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). 与背景值(表 1) 相比, 本研究结果较高, 特别是 Cd 含量要比背景值高几十倍. 这说明近几十年湘江沿岸矿产资源的开采与冶炼等活动对湘江沉积物造成了一定污染. 本研究 Cd 含量与 Zhang 等<sup>[53]</sup> 和唐晓燕等<sup>[54]</sup> 测

得湘江沉积物 Cd 含量(表 1) 相似, 但远小于污染比较严重的株洲段沉积物<sup>[55]</sup>, 为其 1/4 左右. 这主要是因为衡阳和株洲分布着很多采矿和冶炼企业(衡阳水口山铅锌矿区和株洲冶炼厂), 污染较严重<sup>[35~37]</sup>.

沉积物间隙水中 Cd 和 Hg 含量(表 1) 均值(范围) 分别为  $1.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $0.01 \sim 7.45 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和  $0.45 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $0.25 \sim 0.82 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). 滇池沉积物间隙水中 Cd 和 Hg 含量分别为  $13 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[31]</sup>. 天津某污水库沉积物间隙水中 Cd 和 Hg 含量分别为  $1.21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $3.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[33]</sup>. 太湖沉积物间隙水中 Cd 含量为  $0.74 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 辽河沉积物间隙水中 Cd 含量为  $0.90 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[56]</sup>. 本研究沉积物间隙水中 Cd 含量与天津污水库、太湖和辽河沉积物间隙水中 Cd 含量相似, 小于滇池沉积物间隙水中 Cd 含量; 沉积物间隙水中 Hg 含量与滇池沉积物间隙水中 Hg 含量相似, 小于天津污水库沉积物间隙水 Hg 含量.

表 1 湘江沉积物重金属总量、残渣态含量及间隙水中重金属含量

Table 1 Comparison of the total and residual concentrations of Cd and Hg in sediments and interstitial water

项目	Cd	Hg	来源	
总量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	全段	$14.49(1.06 \sim 55.81)^{1)}$	$0.17(0.03 \sim 0.33)$	本研究
	全段背景	0.6	0.1	[35]
	全段背景	0.24	0.07	[52]
	全段	$19.42(0.61 \sim 107.3)$	0.96	[54]
	全段	$7.8(0.17 \sim 78)$	—	[53]
	株洲-长沙	$64.7(35 \sim 113)$	—	[55]
残渣态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$0.53(0.11 \sim 1.84)$	$0.06(0.001 \sim 0.36)$	本研究	
间隙水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$1.10(0.01 \sim 7.45)$	$0.45(0.25 \sim 0.82)$	本研究	

1) 含量均值(范围)

### 2.2 相平衡法

$K_p$  是描述污染物水环境行为的重要理化参数<sup>[28]</sup>, 可由两种方法计算, 一种是利用实测数据直接计算, 一种是利用数理模式和模拟实验相结合间接计算. 模拟计算通常较复杂, 参数选择会使结果不稳定或增加不确定性, 且模拟实验对实际情况反映有局限性<sup>[30]</sup>. 因此, 本研究采用实测数据, 应用公式(2) 直接计算  $K_p$ . 去掉污染严重区域采样点和极端值后, 取均值得 Cd 和 Hg 的  $\lg K_p$  分别为 4.12 和 2.36. 本研究 Cd 的  $K_p$  与洞庭湖水系 ( $\lg K_p = 4.3$ ) 和沱江水系 ( $\lg K_p = 4.2$ ) 相似, 小于嘉陵江水系 ( $\lg K_p = 4.8$ ), 比滇池 ( $\lg K_p = 2.17$ ) 大两个数量级; Hg 的  $K_p$  与沱江水系 ( $\lg K_p = 2.5$ ) 相似, 小于滇池 ( $\lg K_p = 3.15$ )、洞庭湖水系 ( $\lg K_p = 3.8$ ) 和嘉陵江水系 ( $\lg K_p = 3.0$ ). 不同河流(湖泊) 沉积物中  $K_p$  相

差很大, 这主要与沉积物自身性质(如粒径分布、地球化学性质和表面性质等), 沉积物-水界面环境条件(如 pH 等), 以及污染程度影响<sup>[28, 33]</sup>.

根据式(1) 和(4) 计算湘江沉积物 Cd 和 Hg 质量基准. 本研究测得湘江水样的平均硬度 ( $\text{CaCO}_3$ ) 为  $167.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 计算得硬度修正的 Cd 水质标准值 CCC 和 CMC 分别为  $0.000352 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.00332 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Hg 不受硬度影响<sup>[51]</sup>, 其 CCC 和 CMC 分别为  $0.00077 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.0014 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 根据 CCC 和 CMC 计算得 Cd 和 Hg 的 SQC-L 分别为  $4.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , SQC-H 分别为  $33.74 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

### 2.3 加标毒理实验法

大量研究表明<sup>[57, 58]</sup>, 重金属浓度的对数与实验生物死亡率呈 S 型曲线关系, 可分别用 Logit 模型和

Probit 模型拟合<sup>[58-60]</sup>. 由图 3(a) 和 3(b) 可知, Cd 用 Logit 模型和 Probit 模型拟合得到的  $LC_{10}$  (即 SQC-L) 分别为  $1.85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $2.11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 选择较小值  $1.85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  作为 Cd 的  $LC_{10}$  (即 SQC-L); Cd 用两种模型拟合得到的  $LC_{50}$  (即 SQC-H) 都为

$23.77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Hg 用两种模型拟合得到的  $LC_{10}$  都为  $0.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $LC_{50}$  都为  $1.70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Sae-Ma 等<sup>[61]</sup>用底栖生物摇蚊幼虫 (*midge larvae*) 进行沉积物 Cd 加标毒理实验得到的  $LC_{50}$  为  $28.0 \sim 63.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 与本研究 Cd 的  $LC_{50}$  相似.

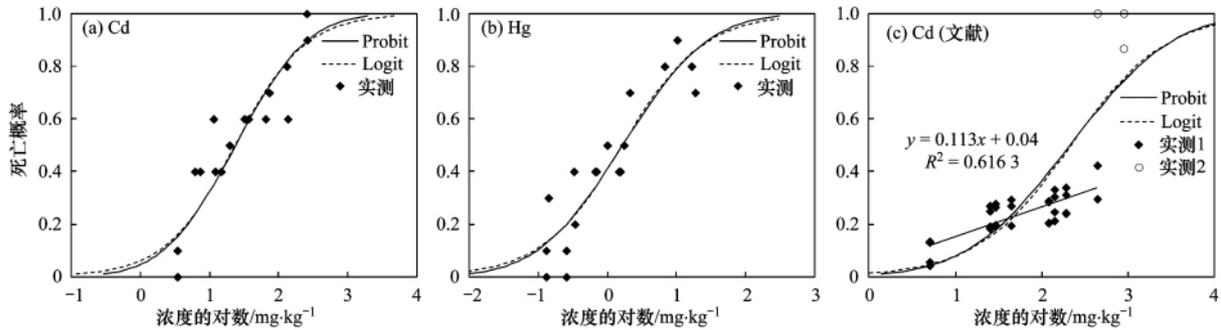


图 3 Cd 和 Hg 浓度效应曲线

Fig. 3 Dose-response curve of Cd and Hg

由于不同地区或区域沉积物的性质差别很大, 因此选择文献 [62] 中有关湘江沉积物的加标毒理实验数据 [图 3(c)], 计算其相应基准值; 实验使用的是草鱼和白鲢胚胎, 观察沉积物中 Cd 含量对胚胎孵化率和成活率的影响. 如图 3 所示, 两种模型拟合的 S 型曲线与实测数据的拟合度并不高, 这可能与浓度梯度的设置有关. 在浓度范围  $2.5 \sim 3.0$  的区间段, 死亡率从 30% 左右跃升到了 80% 以上. 这个浓度范围实验数据的欠缺导致 S 型曲线拟合度欠佳. 鉴于此, 排除高死亡率数据 (实测 2), 对低死亡率的数据 (实测 1) 进行线性拟合, 结果显著相关 ( $P < 0.05$ ). 根据线性拟合结果, 求得 Cd 的  $LC_{10}$  为  $3.40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

#### 2.4 沉积物质量基准值确定

采用相平衡法, 得到湘江沉积物 Cd 和 Hg 的 SQC-L 分别为  $4.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , SQC-H 分别为  $33.74 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 由文献中加标毒理实验得到 Cd 的 SQC-L 为  $3.40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 而本研究加标毒理实验 Cd 和 Hg 的 SQC-L 分别为  $1.85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , SQC-H 分别为  $23.77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $1.70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 文献 [50] 中用背景值法计算出湘江沉积物 Cd 和 Hg 的污染起始浓度 (相当于 SQC-L) 分别为  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . MacDonald 等<sup>[7]</sup>认为几何平均值不容易受化学浓度极值的影响, 更能反映数值的集中趋势, 因此提出将不同方法所得基准值取几何平均, 这样所得基准值与生物效应数据比较吻合. 而且, 这样能减少第一类错误 (Type I error, False Positive) 和

第二类错误 (Type II error, False Negative), 降低基准值的不确定性. 此外, 应用多阈值型基准, 即同时给出 SQC-L 和 SQC-H 也能有效降低基准值的不确定性. 因此, 本研究将不同方法得到的 SQC-L 取几何平均, 得到 Cd 和 Hg 的 SQC-L 分别为  $1.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 将不同方法得到的 SQC-H 取几何平均, 得到 Cd 和 Hg 的 SQC-H 分别为  $28.32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

表 2 为本研究和国内外已有的沉积物 Cd 和 Hg 质量基准值. 其中, 湘江水系<sup>[32]</sup>、太湖和辽河<sup>[56]</sup>基准值是根据相平衡法以 CCC 为水质基准值计算, 相当于本研究的 SQC-L; 而滇池<sup>[31]</sup>沉积物的基准值是根据相平衡法以我国地表水 III 类水质<sup>[63]</sup>为水质基准值计算, 相当于本研究的 SQC-H. 通过对比表 2 数据可知, 本研究 Cd 的 SQC-L 稍高于国外 SQC-L, 与澳大利亚和新西兰及香港的 SQC-L 接近, 但小于国内湘江水系<sup>[32]</sup>、太湖和辽河 Cd 的基准值<sup>[56]</sup>. Cd 的 SQC-H 则高于国内外 Cd 的 SQC-H, 与荷兰和挪威的 SQC-H 接近, 但小于湘江水系<sup>[32]</sup>的基准值. 本研究 Hg 的 SQC-L 和 SQC-H 分别处于国内外各 SQC-L 和 SQC-H 之间. 基准值的差异主要反映出不同基准建立方法建立的基准值的差别和基准建立方法的不确定性, 基准建立的复杂性, 以及不同地区沉积物的理化性质、底栖生物的种类、污染元素背景值等的不同. 这也表明在制定沉积物质量基准值时, 要综合利用多种方法, 根据不同地区的沉积物性质特点来制定基准值.

目前,各种基准制定方法都未考虑沉积物复合污染条件下各污染物之间相互作用。而实际环境中多种污染物通常是同时存在的,不同污染物之间会存在相互作用,从而会对生物产生联合毒性效应;

而且这种联合毒性效应对不同的生物可能会不同。因此,在单个污染物基准的基础上,综合考虑污染物之间的联合作用,制定复合污染物条件下的基准值,是今后需要深入研究的内容。

表 2 重金属的沉积物质量基准值比较<sup>1)</sup> /mg·kg<sup>-1</sup>Table 2 Comparison of sediment quality criteria in different countries /mg·kg<sup>-1</sup>

基准类型	研究区域	基准名称	Cd	Hg	来源
SQC-L	中国湘江	SQC-L	1.89	0.13	本研究
	澳大利亚和新西兰*	ISQG-Low	1.5	0.15	[11 22]
	加拿大 安大略省*	LEL	0.6	0.2	[64]
	加拿大*	TEL	0.596	0.174	[16~18]
	美国佛罗里达沿海*	TEL	0.676	0.13	[19 20]
	美国佛罗里达内陆*	TEC	1	0.18	[21]
	荷兰*	Target value	0.8	0.3	[10,11]
	挪威*	QS	2.6	0.63	[13~15]
	中国香港	ISQV-low	1.5	0.28	[23 24]
	美国	ERL	1.2	0.15	[45]
	美国五大湖	TEL-HA28	0.58	—	[65]
	中国锦州湾	TEL	—	1.44	[34]
	中国湘江水系	SQC	54	0.136	[32]
	中国太湖	SQC	6.42	—	[56]
	中国辽河	SQC	5.42	—	[56]
	SQC-H	中国湘江	SQC-H	28.32	0.79
澳大利亚和新西兰*		ISQG-High	10	1	[11 22]
加拿大 安大略省*		SEL	10	2	[64]
加拿大*		PEL	3.53	0.486	[16~18]
美国佛罗里达沿海*		PEL	4.21	0.696	[19 20]
美国佛罗里达内陆*		PEC	5	1.1	[21]
荷兰*		MPC	12	10	[10,11]
挪威*		QS <sub>III-IV</sub>	15	0.86	[13~15]
中国香港		ISQV-high	9.6	1	[23 24]
美国		ERM	9.6	0.71	[45]
美国五大湖		TEL-HA28	3.2	—	[65]
中国锦州湾		TEL	—	5.71	[34]
中国滇池		SQC	5.56	0.236	[31]

1) SQC: sediment quality criteria, SQG: sediment quality guideline, SQS: sediment quality standard, ISQV-low: interim sediment quality value low, ISQV-high: interim sediment quality value high, MET: minimal effect threshold, TET: toxic effect threshold, LEL: lowest effect level, SEL: severe effect level, ERL: effect range low, ERM: effect range median, TEL: threshold effect level, PEL: probable effect level, TEC: threshold effect concentration, PEC: probable effect concentration, TEL-HA28: threshold effect level for *Hyalella azteca*, 28 day test, PEL-HA28: probable effect level for *Hyalella azteca*, 28 day test, MPC: maximum permissible concentration, QS: quality standard, QS<sub>III-IV</sub>: border between class III and IV; \* 为全国或地区性的基准或临时基准,其它为基准的研究文献

## 2.5 沉积物质量基准应用

表 3 为文献[52]中湘江和洞庭湖沉积物 Cd 和 Hg 含量和底栖生物监测数据。当沉积物中 Cd 和 Hg 含量都小于其 SQC-L (Cd < 1.89 mg·kg<sup>-1</sup>, Hg < 0.13 mg·kg<sup>-1</sup>) 时,基本为无污染或轻污染;当沉积物中 Cd 或 Hg 含量大于 SQC-L 小于 SQC-H 时 (1.89 < Cd < 28.32 mg·kg<sup>-1</sup> 或 0.13 < Hg < 0.79 mg·kg<sup>-1</sup>) 基本为轻污染或中污染;当沉积物中 Cd

和 Hg 含量都高于 SQC-H (Cd > 28.32 mg·kg<sup>-1</sup>, Hg > 0.79 mg·kg<sup>-1</sup>) 时,为重污染。虽然表中利用 Shannon 多样性指数确定的沉积物污染程度反映的是底栖生物对受污染沉积物的总体毒性的响应,但其评价结果与用 Cd 和 Hg 基准值对沉积物质量的评价结果一致。这一方面是由于湘江沉积物中不同重金属污染来源相似,其含量也相关,故不同采样点单一金属污染程度的相对大小可反映多金属污染

表 3 沉积物重金属总量和底栖生物 Shannon 指数<sup>1)</sup>

Table 3 Total content of heavy metals in sediments and the Shannon index

分类	断面	含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		Shannon	污染程度
		Cd	Hg		
Cd 和 Hg 含量都小于其 SQC-L	枫溪港	1.1	0.12	2.13	轻污染
	濠河口	0.91	0.09	3.14	无污染
	煤炭湾	0.39	0.06	3	无污染
	万子湖	0.97	—	3.43	无污染
	东南湖	0.63	—	3.14	无污染
Cd 或 Hg 含量大于其 SQC-L 小于 SQC-H	松柏镇	11.63	0.36	1.4	中污染
	易家湾	3.21	0.52	1.6	中污染
	浏阳河口	2.82	0.24	1.48	中污染
	樟树港	3.19	0.34	2.08	轻污染
	湘阴	1.67	0.32	2.64	轻污染
	芦林潭	1.08	0.42	3.09	无污染
	鲢鱼口	0.66	0.13	1.01	中污染
	鹿角	0.66	0.34	2.12	轻污染
	岳阳	0.92	0.21	2	轻污染
Cd 和 Hg 含量都高于其 SQC-L	霞湾港	29.02	9.75	0.24	重污染

1) “—”表示未检出

程度的相对大小; 另一方面也可能说明 Cd 和 Hg 是湘江沉积物中主要的污染物, 其毒性作用也相对较强<sup>[54, 66, 67]</sup>.

受污染的沉积物不仅影响栖息于其中的底栖生物, 也危害水生植物. 植物根部可吸收沉积物中污染物并将污染物向茎、叶转移, 因此植物体内的重金属含量在一定程度上也能反映沉积物中重金属的污染情况. 根据沉积物中金属含量和相应的 SQC-L 和 SQC-H 值将不同采样点的沉积物样品分为 3 组: 组 1 (小于 SQC-L)、组 2 (大于 SQC-L 小于 SQC-H) 和组 3 (大于 SQC-H) 相应的 3 组植物样品重金属含量如图 4 所示. 统计检验发现, 植物样品根部 Cd 含量大小顺序为: 组 1 ( $6.59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 4.61$

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) < 组 2 ( $8.23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 4.40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) < 组 3 ( $15.67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 9.29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ( $P < 0.05$ ); 茎部 Cd 含量大小顺序为: 组 1 ( $5.84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 3.70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) < 组 2 ( $6.47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 4.23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) < 组 3 ( $10.96 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 1.16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ( $P < 0.05$ ); 叶部 Cd 含量大小顺序为: 组 1 ( $5.70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 3.41 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) < 组 2 ( $8.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 5.88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) < 组 3 ( $14.42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 3.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ( $P < 0.05$ ). 所有采样点的沉积物样品中不存在 Hg 含量大于其 SQC-H 的样品, 因此比较植物根、茎、叶部 Hg 含量时, 只有组 1 和组 2. 统计检验发现, 植物样品根部 Hg 含量大小顺序为: 组 1 ( $0.10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) < 组 2 ( $0.21$

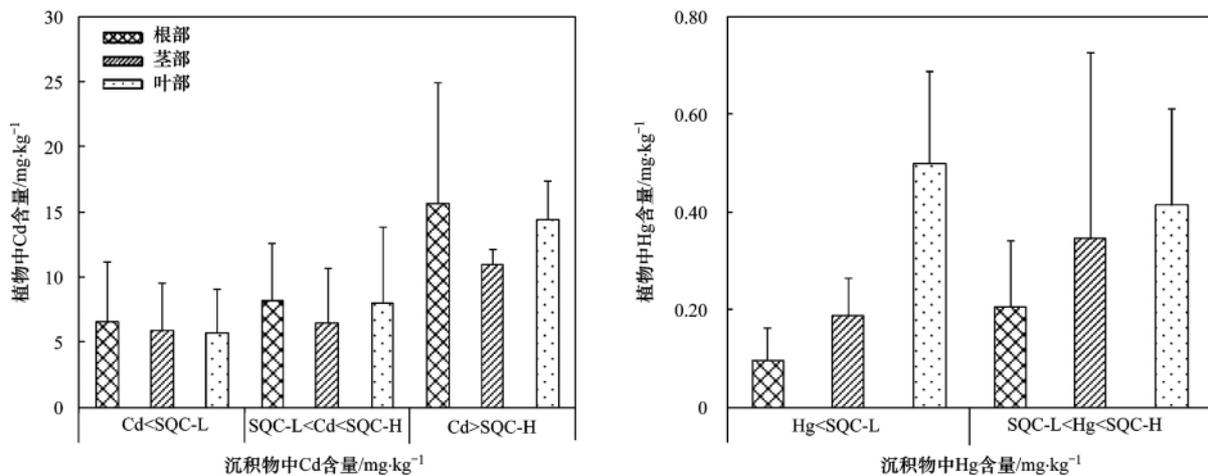


图 4 植物样品 Cd 和 Hg 含量的比较

Fig. 4 Comparison of the concentration of Cd and Hg of plants

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $P < 0.05$ ); 茎部 Hg 含量大小顺序为: 组 1 ( $0.19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  $<$  组 2 ( $0.34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ( $P < 0.05$ ); 叶部 Hg 含量大小顺序为: 组 2 ( $0.42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0.19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  $<$  组 1 ( $0.50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0.19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ( $P < 0.05$ ). 这说明, 通过基准值能有效区分植物中 Cd 和 Hg 含量: 沉积物污染越严重, 植物中 Cd 和 Hg 含量越高. 但植物叶部 Hg 含量规律则相反, 这可能是因为植物叶部 Hg 除了通过根部从沉积物吸收外, 还可能会从水或空气中获得.

比较沉积物 Cd 和 Hg 质量基准值与沉积物 Cd 和 Hg 实测含量(图 5)可知, 沉积物中 Cd 含量小于 SQC-L、在 SQC-L 与 SQC-H 之间和大于 SQC-H 的点

占总采样点比例分别为 11.6%、74.4% 和 14.0%. 超过 Cd 的 SQC-H 的采样点主要在衡阳和株洲附近. Guo 等<sup>[55]</sup> 研究表明湘江在株洲-长沙段沉积物 Cd 含量均值(范围)为  $64.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $35 \sim 113 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), Cd 含量最小值都高于 Cd 的 SQC-H; Dong 等<sup>[68]</sup> 研究表明湘江霞湾港沉积物 Cd 含量达  $78.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 是 Cd 的 SQC-H 的 3 倍; 可见湘江在株洲-长沙段 Cd 污染较严重. 沉积物中 Hg 含量小于 SQC-L、在 SQC-L 与 SQC-H 之间和大于 SQC-H 的点占总采样点比例分别为 23.3%、76.7% 和 0%. 可见湘江沉积物重金属含量小于 SQC-L 和大于 SQC-H 的采样点占全河段比例较低, 大部分河段沉积物 Cd 和 Hg 含量均在其相应的 SQC-L 和 SQC-H 之间.

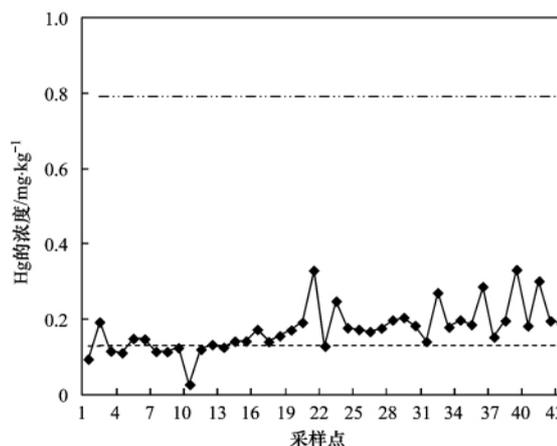
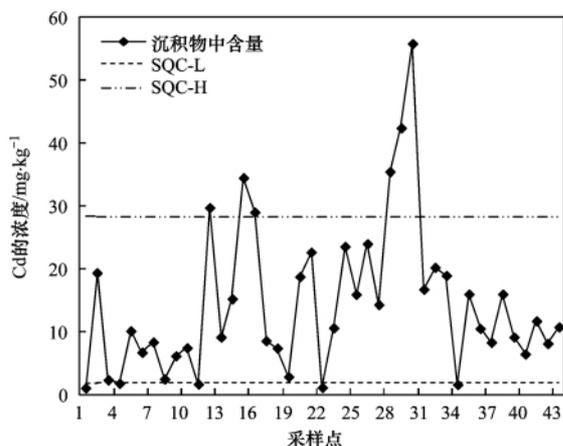


图 5 沉积物质量基准值与沉积物重金属总量比较

Fig. 5 Comparison of sediment quality criteria and total concentration of heavy metals in sediments

### 3 结论

(1) 湘江沉积物样品中 Cd 和 Hg 含量均值(范围)分别为  $14.49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $1.06 \sim 55.81 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 和  $0.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $0.03 \sim 0.33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), 均高于湘江沉积物背景值浓度, 但 Cd 超出背景值程度要高于 Hg.

(2) 综合相平衡法、加标毒理实验和背景值法, 制定了湘江沉积物重金属 Cd 和 Hg 初步基准值; 并与国内外基准值、底栖生物监测数据和植物监测数据对比分析; 确定湘江沉积物 Cd 和 Hg 的 SQC-L 分别为  $1.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , SQC-H 分别为  $28.32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

(3) 将基准值与沉积物 Cd 和 Hg 含量相比较, 湘江沉积物 Cd 和 Hg 含量小于 SQC-L 的点占采样点比例分别为 11.6% 和 23.3%, Cd 和 Hg 含量在 SQC-L 和 SQC-H 之间的点占采样点比例分别为

74.4% 和 76.7%, Cd 和 Hg 含量大于 SQC-H 的点占采样点比例分别为 14.0% 和 0%.

#### 参考文献:

- [1] 尚林源, 孙然好, 王赵明, 等. 海河流域北部地区河流沉积物重金属的生态风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(2): 606-611.
- [2] 祝凌燕, 刘楠楠, 邓保乐. 基于相平衡分配法的水体沉积物中有机污染物质量基准的研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, 20(10): 2574-2580.
- [3] Davutluoglu O I, Seckin G, Demet G, et al. Speciation and implications of heavy metal content in surface sediments of Akyatan Lagoon-Turkey[J]. Desalination, 2010, 260(1-3): 199-210.
- [4] Davutluoglu O I, Seckin G, Ersu C B, et al. Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(9): 2250-2259.
- [5] 陈静生, 王飞越. 关于水体沉积物质量基准问题[J]. 环境化学, 1992, 11(2): 60-70.
- [6] 盛菊江, 范德江, 杨东方, 等. 长江口及其邻近海域沉积物

- 重金属分布特征和环境质量评价[J]. 环境科学, 2008, **29** (9): 2405-2412.
- [7] MacDonald D D, Ingersoll C G, Berger T A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, **39** (1): 20-31.
- [8] 陈云增, 杨浩, 张振克, 等. 水体沉积物环境质量基准建立方法研究进展[J]. 地球科学进展, 2006, **21** (1): 53-61.
- [9] Burton G A Jr. Sediment quality criteria in use around the world [J]. The Japanese Society of Limnology, 2002, **3** (2): 65-75.
- [10] Van Der Kooij L A, Van De Meent D, Van Leeuwen C J, et al. Deriving quality criteria for water and sediment from the results of aquatic toxicity tests and product standards: application of the equilibrium partitioning method [J]. Water Research, 1991, **25** (6): 697-705.
- [11] ANZECC&ARMCANZ. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality. Volume 2, Section 8.4: Sediment quality guidelines [R]. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, Canberra, Australia, 2000.
- [12] Webster J, Ridhway I. The application of the equilibrium partitioning approach for establishing sediment quality criteria at two UK sea disposal and outfall sites [J]. Marine Pollution Bulletin, 1994, **28** (11): 653-661.
- [13] SFT. Guidelines for classification of environmental quality in fjords and coastal waters, Revision of classification of metals and organic contaminants in water and sediment [R]. Norwegian Pollution Control Authority SFT TA-2229/2007 (in Norwegian), 2007.
- [14] Bakke T, Källqvist T, Ruus A, et al. Development of sediment quality criteria in Norway [J]. Journal of Soils and Sediments, 2010, **10** (2): 172-178.
- [15] Bakke T, Breedveld G, Källqvist T, et al. Guideline for risk assessment of contaminated sediment; in Norwegian [R]. Norwegian Pollution Control Authority SFT TA-2230/2007, 2007.
- [16] Smith S L, MacDonald D D, Keenleyside K A, et al. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems [J]. Journal of Great Lakes Research, 1996, **22** (3): 624-638.
- [17] Smith S L, MacDonald D D, Keenleyside K A, et al. The development and implementation of Canadian sediment quality guidelines [A]. In: Munarwar M, Dave G (Eds.). Development and progress in sediment quality assessment: rationale, challenges, techniques and strategies [M]. The Netherlands: SPB Academic Publishing, 1996. 233-249.
- [18] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). Canadian environmental quality guidelines [R]. Winnipeg, Manitoba, 1999.
- [19] MacDonald D D. Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters, Vol. umn1-Development and evaluation of the sediment quality assessment guidelines [R]. Report prepared for Florida Department of Environmental Protection, Tallahassee, Florida, 1994.
- [20] MacDonald D D, Carr R S, Calder F D, et al. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters [J]. Ecotoxicology, 1996, **5** (4): 253-278.
- [21] MacDonald D D, Ingersoll C G, Smorong D E, et al. Development and evaluation of numerical sediment quality assessment guidelines for Florida inland waters [R]. Technical Report, Florida Department of Environmental Protection, Tallahassee, 2003.
- [22] McCready S, Birch G F, Long E R, et al. An evaluation of Australian sediment quality guidelines [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2006, **50** (3): 306-315.
- [23] MacDonald M. Contaminated spoil management study, technical note 1.0. Sediment quality criteria [R]. Agreement CE 30/90, Report prepared for Hong Kong Government Environmental Protection Department by Mott MacDonald, Hong Kong Ltd. in association with Dredging Research Ltd, 1991.
- [24] Chapman P M, Allard P J, Vigers G A. Development of sediment quality values for Hong Kong special administrative region: a possible model for other jurisdictions [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, **38** (3): 161-169.
- [25] Simpson S L, Batley G E, Hamilton I L, et al. Guidelines for copper in sediments with varying properties [J]. Chemosphere, 2011, **85** (9): 1487-1495.
- [26] Strom D, Simpson S L, Batley G E, et al. The influence of sediment particle size and organic carbon on toxicity of copper to benthic invertebrates in oxic/suboxic surface sediments [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2011, **30** (7): 1599-1610.
- [27] 张曙光, 祁世莲, 赵玉仙, 等. 多泥沙河流水质评价标准研究 [J]. 人民黄河, 1996, (7): 29-33.
- [28] 霍文毅, 陈静生. 我国部分河流重金属水-固分配系数及在河流质量基准研究中的应用 [J]. 环境科学, 1997, **18** (4): 10-13.
- [29] 刘文新, 汤鸿霄. 河流沉积物重金属污染质量控制基准的研究 I. C-B-T 质量三合一方法 (Triad) [J]. 环境科学学报, 1999, **19** (2): 120-126.
- [30] 刘文新, 栾兆坤, 汤鸿霄. 河流沉积物重金属污染质量控制基准的研究 II. 相平衡分配方法 (EqP) [J]. 环境科学学报, 1999, **19** (3): 230-235.
- [31] 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 [J]. 环境科学学报, 2006, **26** (9): 1545-1552.
- [32] 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 [J]. 长江流域资源与环境, 2007, **16** (4): 525-531.
- [33] 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 [J]. 环境科学研究, 2009, **22** (7): 762-767.
- [34] 王立新, 陈静生, 刘华民. 应用生物效应数据库法建立沉积物重金属质量基准的初步研究——以渤海锦州湾海洋沉积

- 物为例[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2004, 35(4): 467-472.
- [35] 曾北危, 潘佑民, 黄璋. 湘江沉积物污染初步评价[J]. 环境化学, 1982, 1(5): 352-358.
- [36] 李军, 刘云国, 许中坚. 湘江长株潭段底泥重金属存在形态及生物有效性[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2009, 24(1): 116-121.
- [37] 贺晶. 湘江中上游沉积物中重金属污染及潜在生态危害变化趋势研究[J]. 安全与环境工程, 2011, 18(1): 33-37.
- [38] Yang Z F, Wang Y, Shen Z Y, *et al.* Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2-3): 1186-1194.
- [39] Sun Y B, Zhou Q X, Xie X K, *et al.* Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1-3): 455-462.
- [40] Varol M. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195: 355-364.
- [41] 陈瑞生, 黄兴斋, 黄玉凯. 底泥质量标准制定方法的探讨[A]. 见: 陈瑞生, 黄玉凯, 高兴斋. 河流重金属污染研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987. 523-535.
- [42] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [43] 林玉环, 郭明新, 庄岩. 底泥中酸性挥发硫及同步浸提金属的测定[J]. 环境科学学报, 1997, 17(3): 353-358.
- [44] ASTM E 1706-05<sup>el</sup>. Standard test method for measuring the toxicity of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates[S].
- [45] Long E R, MacDonald D D, Smith S L, *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. Environmental Management, 1995, 19(1): 81-97.
- [46] USEPA. Briefing report to the EPA science advisory board on the equilibrium partitioning approach to generating sediment quality criteria[R]. Washington DC: EPA-440-5-89-002, 1989.
- [47] Burton G A Jr. Sediment sampling and analysis plan-west branch Grand Calumet River: 1993 sediment toxicity test data summaries [R]. Washington DC: USEPA, 1993.
- [48] Chapman P M, Wang F Y, Adams W J, *et al.* Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(22): 3937-3941.
- [49] Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J, *et al.* Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1990, 9(12): 1487-1502.
- [50] Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J, *et al.* Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments [J]. Environmental Science and Technology, 1992, 26(1): 96-101.
- [51] USEPA. National recommended water quality criteria: 2002[S]. Office of water, Office of Science and Technology (4304T), EPA-822-R-02-047, November 2002.
- [52] 中国科学院环境科学委员会. 湘江污染综合防治研究报告[R]. 1984.
- [53] Zhang S, Dong W J, Zhang L C, *et al.* Geochemical characteristics of heavy metals in the Xiangjiang River, China [J]. Hydrobiologia, 1989, 176-177(1): 253-262.
- [54] 唐晓燕, 彭渤, 余昌训, 等. 湘江沉积物重金属元素环境地球化学特征[J]. 云南地理环境研究, 2008, 20(3): 26-32.
- [55] Guo Z H, Song J, Xiao X Y, *et al.* Spatial distribution and environmental characterization of sediment-associated metals from middle-downstream of Xiangjiang River, southern China [J]. Journal of Central South University of Technology, 2010, 17(1): 68-78.
- [56] 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[J]. 环境科学研究, 2011, 24(1): 33-42.
- [57] 常元勋. 金属毒理学[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2008, 66-70.
- [58] Newman M C, Unger M A. Fundamentals of ecotoxicology (2nd ed.) [M]. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- [59] 王济川, 郭志刚. Logistic 回归模型——方法与应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001, 6-11.
- [60] 汪铁丰. Probit 模型的发展和演变 [D]. 长春: 东北师范大学, 2008. 1-9.
- [61] Sae-Ma B, Meier P G, Landrum P F. Effect of extended storage time on the toxicity of sediment-associated cadmium on midge larvae (*Chironomus tentans*) [J]. Ecotoxicology, 1998, 7(3): 133-139.
- [62] 郭永灿, 谢锦云, 欧德友, 等. 底泥镉、铅对草鱼、鲢鱼胚胎及仔鱼发育的影响[A]. 见: 陈瑞生, 黄玉凯, 高兴斋, 等. 河流重金属污染研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987. 287-306.
- [63] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- [64] Persaud D, Jaagumagi R, Hayton A. Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario [R]. Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, Toronto, 1993.
- [65] Ingersoll C G, Haverland P S, Brunson E L, *et al.* Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Hyalella azteca* and the midge *Chironomus riparius* [J]. Journal of Great Lakes Research, 1996, 22(3): 602-623.
- [66] 彭利, 罗钰, 朱奕, 等. 湘江长沙段沉积物重金属污染状况及潜在生态风险评估[J]. 环境研究与监测, 2009, 22(3): 1-4.
- [67] 曾祥英, 王晨, 于志强, 等. 湘江岳阳段沉积物重金属污染特征及其初步生态风险评估[J]. 地球化学, 2012, 41(1): 63-69.
- [68] Dong W J, Zhang L C, Zhang S. The research on the distribution and forms of heavy metals in the Xiangjiang River sediments [J]. Chinese Geographical Science, 1992, 2(1): 42-55.