

编者按:生物毒性监测技术顺应水质评价的需求发展而来,能够直观地反映水体污染状况,快速有效评价水质安全,在水环境监测预警工作中发挥重要作用。为关注该领域研究成果,促进学术交流,本期特邀薛银刚编委组织策划了“毒性监测”专栏,共刊登4篇文章,研究领域涉及城市黑臭河道水质、沉积物毒性监测与评价,陆源排海污水生物毒性监测,化工污水处理厂废水及受纳水体生物毒性监测方法应用研究等。这些研究内容可为生态环境管理部门制定相关排放标准提供科学依据,为我国水生态环境管理提供技术应用参考。

城市黑臭河道治理前后沉积物对大型溞的毒性变化监测与评价

裴舟韬^{1,2},徐柔柔^{1,2},高月香³,张萌^{1,2},张李凌^{1,2},张静^{1,2},王文强^{1,2},张家铭¹,张毅敏³,孙丽伟^{1,2*}

(1. 东南大学能源与环境学院,江苏 南京 210018;2. 东南大学无锡分校,江苏 无锡 214028;3. 生态环境部南京环境科学研究所,江苏 南京 210042)

摘要:以常州市典型城市黑臭水体神童浜为对象,利用大型溞-固定沉积物毒性实验,成功地对治理前、后污染河流沉积物毒性变化进行监测,获得较浸出液毒性实验更灵敏的结果。结果表明,治理前污染河流4个采样点沉积物的毒性均为中毒级,治理后,3个采样点的毒性下降到微毒级,1个点位毒性为无毒级。根据河道整治前、后的沉积物对水生生物的综合毒性变化,评价河道治理前的危害程度和治理后的生态安全性,为采取合理的整治方法以达到可持续治理效果提供科学依据。

关键词:全沉积物毒性测试;浸出液;固定沉积物;大型溞;急性毒性;神童浜

中图分类号:X835

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2020)04-0006-06

Toxicity Changes of Urban Black and Odorous River Sediment on *Daphnia Magna* Before and After Remediation

PEI Zhou-tao^{1,2}, XU Rou-rou^{1,2}, GAO Yue-xiang³, ZHANG Meng^{1,2}, ZHANG Li-lin^{1,2}, ZHANG Jing^{1,2}, WANG Wen-qiang^{1,2}, ZHANG Jia-ming¹, ZHANG Yi-min³, SUN Li-wei^{1,2*}

(1. School of Energy & Environment, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210042, China; 2. Southeast University Wuxi Campus, Wuxi, Jiangsu 214028, China; 3. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Nanjing, Jiangsu 210042, China)

Abstract: Based on *Daphnia magna* acute toxicity test and immobilized sediment technology, the toxic changes of sediment in polluted rivers (Shengtongbang in Changzhou) before and after remediation were successfully determined, and more sensitive results were obtained than that of using leachate. The toxicity of the sediments at four locations were medium-toxicity before remediation, but three of them decreased to little-toxicity, and one of them was non-toxic after remediation. According to the toxicity changes of sediments before and after river remediation to aquatic organisms, both the hazard degree before river restoration and the ecological

收稿日期:2020-04-02;修订日期:2020-04-23

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(1803);国家重点研发计划基金资助项目(2018YFC1803104);太湖水污染治理专项资金(第10期)科研课题基金资助项目(JSZC-G2016-198)

作者简介:裴舟韬(1995—),男,硕士在读,研究方向为环境毒性检测与评价。

* 通讯作者:孙丽伟 E-mail:liwei-sun@seu.edu.cn

safety after river restoration were evaluated, which could provide a scientific basis for adopting reasonable remediation methods to achieving long-term treatment effects.

Key words: Whole sediment toxicity test; Leachate; Immobilized sediment; *Daphnia magna*; Acute toxicity; Shengtongbang

沉积物作为水体的重要组成部分,参与水体的物质与生态循环,并对水体水质有着直接影响。污染物排入水体后,未分解的污染物将吸附在颗粒物上,并逐步沉降到水体底部,经过不断的富集,沉积物中的污染物浓度要比上覆水高出数个数量级,因此沉积物污染已经成为黑臭水体的重要监测和治理对象^[1]。沉积物中的污染物成分复杂,国内外针对沉积物的质量评价多以化学分析为主,程序复杂、成本高昂,而且无法反映沉积物对水生生物的影响,缺乏生态相关性。由美国环保总署(U. S. EPA)提出的全沉积物毒性(Whole Sediment Toxicity, WST),可以通过受试生物暴露于沉积物的反应(例如致死率、生长状况、繁殖率)衡量沉积物的总体毒性作用,而无须测定具体污染物,实现对治理前黑臭水体沉积物的生物毒性识别和治理后沉积物的生态安全性评价^[2]。

沉积物毒性实验的实验相包括孔隙水、浸出液和全沉积物。沉积物浸出液毒性实验是实现浮游水生生物测定沉积物毒性的重要途径,但在浸出液的制备过程中,从沉积物中进入浸出液的污染物浓度通常会由于挥发、沉淀或氧化作用而降低。例如, Fe^{2+} 在厌氧环境中相对稳定,但暴露于空气中会被氧化成 Fe^{3+} ,不易溶解且以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形式沉淀,由于氢氧化物的螯合作用,含有较多铁离子的浸出液样品表现出酸性,导致样品中的污染物对受试生物均表现出毒性。全沉积物中与固相颗粒结合的污染物浓度通常是孔隙水或浸出液污染物浓度的 10 ~ 10 000 倍^[3-4],此外和固相颗粒结合的污染物会表现出更强的生物可利用性,因为水生生物摄食沉积物颗粒会促进其对毒性物质的摄入。全沉积物的制备过程无须过多的人为操作,全沉积物的使用会建立多种暴露途径,最能体现生物暴露在污染沉积物中的实际情况。Geffard 等^[5]分别用全沉积物、浸出液对海胆和牡蛎胚胎进行了测试,由于与沉积物颗粒(或碳颗粒)结合的疏水污染物在离心(过滤)过程中被去除,使得复溶水的毒性下降,发现全沉积物比浸出液毒性效应高出 2 个数量级,因此使用复溶水作为实验相可能会导致对污染沉积物的实际风险评估过低,说明使用全沉积物

进行毒性实验对沉积物毒性的准确评价有着重要意义^[6]。

大型溞(*Daphnia magna*)繁殖周期短,易于实验室培养,对毒性物质敏感,因此已被广泛用作水体毒性的标准测试物种^[7]。Robinson 等^[8]将大型溞暴露于含有毒性物质的水溶液中,记录大型溞的死亡率,以对照组大型溞的死亡率为参照判断毒性高低。但大型溞无法直接应用于全沉积物毒性实验,这是因为水中的悬浮沉积物(Suspended Sediments, SPS)会对大型溞的呼吸、进食和运动造成危害,当 SPS 质量浓度达到 51 mg/L 时,大型溞 7 d 后的死亡率达到 50%。为了实现大型溞在全沉积物毒性实验中的应用,控制沉积物颗粒在水中的悬浮至关重要。Pei 等^[9]成功地将固定沉积物应用于小球藻的全沉积物急性毒性实验中,实现了比传统的固定藻球-全沉积物毒性实验方法更灵敏的毒性响应。这种固定沉积物具有生物安全性、结构稳定性和出色的污染物传输能力。固定沉积物的这些优点有望使大型溞能直接暴露于全沉积物中,同时避免悬浮颗粒物所造成的胁迫作用。

现以固定沉积物技术为基础,利用大型溞-固定沉积物毒性实验,对中国常州市武进区神童浜治理前、后 4 个点位的沉积物毒性变化进行监测和评价,以期对河道治理手段和效果评价提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 实验生物及条件

实验生物:大型溞(中国科学院水生生物研究所),培养在曝气 48 h 以上的自来水中,喂食新鲜的普通小球藻。取同龄同母体后代,使用出生 6 ~ 24 h 的幼溞作为实验生物,实验前使用重铬酸钾测试其敏感性。

实验条件:温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$; pH 值为 7.0 ~ 8.0; $t(\text{光照}):t(\text{黑暗}) = 16 \text{ h}:8 \text{ h}$ 。

1.2 仪器和试剂

1.2.1 仪器

KYC-100C 恒温摇床(上海新苗公司); 1290 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司); Analyst 600

电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国珀金埃尔默公司);GZX-300 BS 恒温光照培养箱(上海新苗公司);HQ-30d pH 计/溶氧仪(美国哈希公司);GL-20G 高速冷冻离心机(上海安亭公司);T-61 超声清洗机(深圳德意生公司);Elab-TOC/DWT 总有机碳分析仪(苏州埃兰公司)。

1.2.2 试剂配制

标准稀释液:根据文献[10],分别称取 11.76 g 的二水合氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、4.93 g 的七水合硫酸锰($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、2.59 g 的碳酸氢钠(NaHCO_3)和 0.25 g 的氯化钾(KCl),溶解于去离子水中并定容至 1 L。取上述 4 种溶液各 25 mL 混合,定容至 1 L,用氢氧化钠(NaOH)溶液或盐酸(HCl)溶液调节 pH 值至(7.8 ± 0.2)。上述试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

海藻酸钠溶液:3 g 海藻酸钠(分析纯,上海麦克林试剂公司)加入 100 mL 去离子水,封住杯口,加热至 95 °C 溶解;氯化钙溶液:40 g 无水氯化钙(CaCl_2 ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)溶于 1 L 去离子水。

1.3 沉积物的采集和制备

2017 年 10 月,在神童浜(劣 V 类)河道中的 4 个点位分别使用彼得逊(Perdson)采泥器采集表层沉积物,分别将沉积物样品命名为 A1, B1, C1 和 D1。2018 年 8 月,实施河道疏浚等治理工程后,在 4 个相同点位采集沉积物,分别将沉积物样品命名为 A2, B2, C2 和 D2。所有沉积物采集后立即送实验室并在 -20 °C 下储存,毒性实验中所有沉积物都经过冷冻干燥,过 100 目筛,并在 4 周内完成所有毒性实验。

1.4 沉积物理化性质测试

将沉积物在 110 °C 下干燥 12 h,称量干重,计算含水量。利用总有机碳分析仪检测土壤有机碳(灼烧法)^[11]。用电感耦合等离子体原子发射光谱测定重金属(Cr、Cu、Mn、Zn 和 Pb)含量;用高效液相色谱测定 16 种多环芳烃(PAHs)^[12]。使用 50 mL CaCl_2 溶液(0.1 mol/L)浸提 10 g 沉积物,再用 pH 计测量沉积物的 pH 值。使用 100 mL KCl 溶液(2 mol/L)浸提 20 g 沉积物,振荡 30 min,0.45 μm 滤膜过滤后用纳氏试剂比色法测量沉积物的氨氮浓度。

1.5 急性毒性实验

1.5.1 浸出液的制备及沉积物浸出液毒性实验

将 50 g 冷冻干燥后的沉积物与 500 mL 经过曝

气的自来水混合,在无光、室温下震荡(150 r/min) 10 h,离心(5 000 r/min)后取上清液^[13],制备的浸出液在 4 °C 下避光保存。使用标准稀释液稀释浸出液,设置 5 个浓度组,浸出液体积比分别为 0% (全部为稀释液),25%,50%,75% 和 100%。使用 100 mL 玻璃烧杯,加入 50 mL 上述实验溶液,每个烧杯中放入 8 只大型蚤(不喂食)。实验持续 48 h,每 12 h 观察大型蚤的存活情况,在 24 和 48 h 时计数死亡的大型蚤数量,及时移出死亡的大型蚤,计算死亡率和半数致死浓度(LC₅₀)并判定毒性等级。

1.5.2 去毒沉积物的制备及固定沉积物毒性实验

各点位去毒(对照)沉积物样品制备:分别称取治理前后各点位的沉积物样品 10 g(干重),加入 50 mL 0.01 mol/L 的 CaCl_2 溶液,200 r/min 震荡 4 h 后离心,弃上清液,加入去离子水超声水洗 15 min 后,10 000 r/min 离心 3 次,去除可溶态的重金属和 CaCl_2 。依次加入 30 mL 丙酮和 30 mL 二氯甲烷,各超声提取 3 次,每次 15 min,10 000 r/min 离心 3 次,每次 10 min,去除有机污染物,最后用去离子水清洗 3 次,冷冻干燥^[14]。

每个样品用沉积物及其对应的去毒沉积物样品进行配制,共设置 5 个浓度组,沉积物体积比分别为 0% (全部为去毒沉积物),25%,50%,75% 和 100%,最终样品均为 1 g(干重)。在 100 mL 烧杯中,将 1g 稀释后的沉积物样品(冷冻干燥后)混合于 7.5 mL 的海藻酸钠溶液中,搅拌均匀后倒入 10 mL 注射器(去针头),在 45 cm 的高度,以 1 mL/s 的流量缓慢注入 CaCl_2 溶液,35 min 后取出固定沉积物,用去离子水冲洗 3 遍。经过筛选和优化,该方法制得的固定沉积物的稳定性及污染物释放性均达到最佳^[9]。分别将 5 个浓度组的固定沉积物以及 50 mL 标准稀释液加入 100 mL 玻璃烧杯中,每个烧杯中放入 8 只大型蚤。在 48 h 实验期间,大型蚤不喂食。每 24 h 观察烧杯中大型蚤的活动情况,在 24 和 48 h 时计数死亡的大型蚤数量,及时移出死亡的大型蚤,计算死亡率和 LC₅₀ 并判定毒性等级。

1.6 数据处理

所有实验都做 3 组平行实验,统计每组浓度的烧杯中死亡的大型蚤个体数,用寇氏修正法计算 LC₅₀,计算公式如下:

$$\log \text{LC}_{50} = X_k - d \left(\sum p_i - 0.5 \right) \quad (1)$$

式中: X_k ——最大剂量对数; d ——相邻 2 组对数量之差; $\sum p_i$ ——各组死亡率的总和。

沉积物的毒性等级计算公式如下:

$$TU = 1/LC_{50} \quad (2)$$

毒性分级标准见表 1^[15]。

表 1 毒性分级标准

TU	等级	毒性
$TU < 0.4$	I	无毒
$0.4 \leq TU < 1$	II	微毒
$1 \leq TU < 10$	III	中毒
$10 \leq TU < 100$	IV	高毒
$TU \geq 100$	V	剧毒

2 结果与讨论

2.1 治理前后沉积物的理化性质变化

神童浜治理前后沉积物的理化性质变化见表 2。由表 2 可见, 治理后 4 个点位沉积物的 TOC 和氨氮质量比都有所降低, 16 种多环芳烃总质量比也显著下降。除 A 点位沉积物的铅(Pb)质量比在

治理后有小幅上升外, 其余各点位的沉积物在治理后重金属质量比均呈下降趋势。

2.2 治理前后沉积物对大型溞的急性毒性变化

治理前, 4 个点位去毒沉积物(固定化)对大型溞的死亡率分别为 12.5%, 20.8%, 16.6% 和 12.6%, 治理后去毒沉积物(固定化)对大型溞的死亡率分别为 4.1%, 8.3%, 4.1% 和 4.1%, 见图 1(a)(b)(c)(d), 误差棒代表标准误差。

治理前去毒沉积物的大型溞死亡原因可能与沉积物中过高的 TOC 和氨氮浓度有关, 在去毒过程中, 尽管大部分有机污染物和重金属被去除, 但治理前的沉积物中过高的有机质浓度促进了氨氮的释放, 使之产生氨氮毒性^[16]。治理后沉积物的 TOC 和氨氮质量比下降, 去毒沉积物对应的大型溞死亡率也随之下降, 死亡率均 < 10%。而在复溶水毒性实验中, 使用稀释液作为对照组的大型溞未出现死亡, 这表明使用去毒沉积物作为对照能够反映沉积物在未受到污染时对受试生物造成的胁迫效应。

表 2 治理前后沉积物的理化性质变化

指标	沉积物样品							
	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2
pH 值	6.4	6.7	6.8	6.7	6.8	6.8	6.5	6.5
含水率/%	78	74	62	63	66	59	81	82
$\omega(\text{TOC})/(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	50.1	30.4	5.7	4.7	5.8	2.4	6.6	5.7
$\omega(\text{氨氮})/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	81	33	67	33	71	30	82	34
$\omega(\text{Cr})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	284	207	582	68	682	282	592	102
$\omega(\text{Cu})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	140	78	93	21	82	32	290	27
$\omega(\text{Mn})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	267	250	34	33	78	32	65	24
$\omega(\text{Pb})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	38	40	352	20	322	24	280	35
$\omega(\text{Zn})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	1 338	682	111	26	128	24	89	56
$\omega(\Sigma\text{PAHs})/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$ ^①	12 300	4 393	3 783	2 376	3 510	2 805	6 800	1 987

① 16 种多环芳烃总质量比。

治理前, 随着沉积物体积比的增加(图 1), 大型溞的死亡率也在增大, 其中沉积物 A1 和 D1 对大型溞的毒性效应较为一致, 沉积物 B1 和 C1 的毒性效应相似, 相同沉积物体积比的情况下, 前 2 个沉积物的毒性效应要高于后者。沉积物 A1、B1、C1 和 D1 的大型溞 48 h LC_{50} 值分别为 24.98%, 27.28%, 29.62% 和 27.27%, 见表 3。治理后的沉积物 A2、B2、C2 和 D2 对大型溞 48 h LC_{50} 值均显著上升, 分别为 122.72%, 155.9%,

312% 和 140.46%, 其毒性等级也由治理前的中毒下降到微毒或无毒。

沉积物 B1 和 C1 的浸出液毒性效应相似, 而沉积物 A1 和 D1 的高浓度浸出液对大型溞具有很强的毒性, A1、B1、C1 和 D1 沉积物浸出液的大型溞 48 h LC_{50} 值分别为 55.88%, 68.92%, 189.31% 和 60.2%。治理后, 4 个点位 100% 浸出液均未造成超过 50% 的个体死亡, 其毒性等级也由治理前的中毒或微毒下降到无毒。

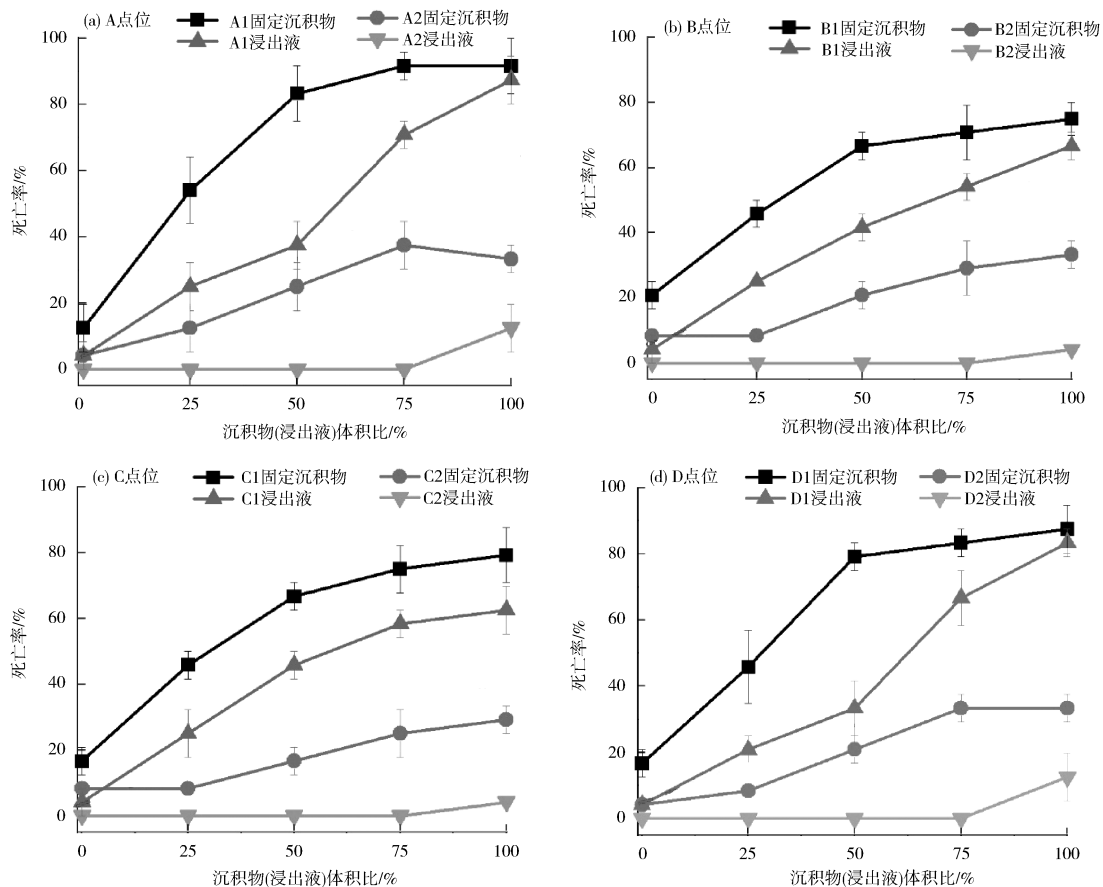


图 1 治理前后 A、B、C、D 4 个点位沉积物的 48 h 对大型溞急性毒性

表 3 使用固定沉积物方法和浸出液方法测得的治理前后 A、B、C、D 点位沉积物的 LC_{50} 及毒性等级^①

点位	固定沉积物		浸出液	
	$LC_{50}/\%$	毒性等级	$LC_{50}/\%$	毒性等级
A1	24.98 ^{**}	中毒	55.88 [#]	中毒
B1	27.28 ^{**}	中毒	68.92 [#]	中毒
C1	29.62 ^{**}	中毒	189.31 [#]	微毒
D1	27.27 ^{**}	中毒	60.2 [#]	中毒
A2	122.72 ^{**}	微毒		无毒
B2	155.9 ^{**}	微毒		无毒
C2	312	无毒		无毒
D2	140.46 ^{**}	微毒		无毒

① * : 同一个沉积物采用固定沉积物方法与浸出液方法测得的 LC_{50} 差异显著 ($P < 0.05$) ; # : 治理前后同一种方法测得的 LC_{50} 差异显著 ($P < 0.05$) 。

固定沉积物毒性实验和浸出液毒性实验结果表明, 治理后, 沉积物对大型溞的急性毒性显著下降。造成毒性下降的原因为: 一是经过治理, 沉积物中大部分重金属和多环芳烃被清除; 二是沉积物中有机质成分的减少导致营养盐和氨氮浓度的降低, 从而降低了氨氮毒性。

当固定沉积物和浸出液的体积比相同时 (图 1), 固定沉积物造成的大型溞死亡率均高于浸出液。4 个点位治理前沉积物的 48 h LC_{50} 均显著低于其对应的浸出液 (表 3)。沉积物和浸出液毒性测试方法在沉积物 C1 毒性等级结果上有差异, 浸出液方法结果显示为微毒, 而固定沉积物方法结果显示为中毒。治理后, 浸出液方法测得的沉积物毒性等级均为无毒, 而固定沉积物毒性测试中, 仅 C2 点沉积物呈无毒, 其余沉积物为微毒。证明固定沉积物毒性实验结果的敏感性更高, 更能准确地反映沉积物毒性。相对于固定沉积物, 采用浸出液作为实验相容易造成对沉积物毒性的低估。

3 结论

(1) 大型溞 - 固定沉积物毒性实验优势: ① 固定沉积物具有可靠性。海藻酸钠基质对大型溞生长不造成影响, 固定沉积物在形态上具有稳定性, 避免了水中可能存在的悬浮沉积物对大型溞生命活动的影响; ② 有效的毒性暴露。固定沉积物扩大

的表面积以及长达48 h在溶液中的污染物持续释放,相比于浸出液,能够更充分地反映沉积物的毒性效应;③实验简单快速。实验过程中方便对大型溞活动和死亡状况进行观察和计数;d. 实验结果的科学性。对采集的沉积物样品进行去毒处理,可反映沉积物在未受到污染时对受试生物造成的胁迫作用。

(2) 研究表明,治理前神童浜4个采样点的沉积物毒性均为中毒级,治理后,C点位毒性降为无毒,其余3个点位的毒性下降到微毒级。表明治理后沉积物对生物仍具有一定的毒性效应,河道修复措施需要长效跟进。本研究使用固定沉积物技术,成功评价了河道治理前后的全沉积物毒性,获得了比沉积物浸出液毒性实验更为灵敏的结果,进一步证明了该技术的实际应用价值。

[参考文献]

- [1] FÖRSTNER U. Sediment - associated contaminants——an overview of scientific bases for developing remedial options [J]. *Hydrobiologia*, 1987, 149(1): 221 - 46.
- [2] U. S. EPA. Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment - associated contaminants with freshwater invertebrates-second edition; EPA - 823 - B - 01 - 002 [S]. Washington DC, 2000.
- [3] HASSAN S, GARRISON A, ALLEN H, et al. Estimation of partition coefficients for five trace metals in sandy sediments and application to sediment quality criteria [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 1996, 15(12): 2198 - 2208.
- [4] SIMPSON S L, BATLEY G E. Predicting metal toxicity in sediments: a critique of current approaches [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management: An International Journal*, 2007, 3(1): 18 - 31.
- [5] GEFFARD O, BUDZINSKI H, AUGAGNEUR S, et al. Assessment of sediment contamination by spermotoxicity and embryotoxicity bioassays with sea urchins (*Paracentrotus lividus*) and oysters (*Crassostrea gigas*) [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 2001, 20(7): 1605 - 1611.
- [6] DIEPENS N J, ARTS G H, BROCK T C, et al. Sediment toxicity testing of organic chemicals in the context of prospective risk assessment: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, 44(3): 255 - 302.
- [7] HYÖTYLÄINEN T, OIKARI A. Assessment of toxicity hazards of dredged lake sediment contaminated by creosote [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 243: 97 - 105.
- [8] ROBINSON S E, CAPPER N A, KLAINE S J. The effects of continuous and pulsed exposures of suspended clay on the survival, growth, and reproduction of *Daphnia magna* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(1): 168 - 175.
- [9] PEI Z T, XU R R, LIU H Y, et al. Development and application of a novel whole sediment toxicity test using immobilized sediment and *Chlorella vulgaris* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019(12).
- [10] 国家环境保护局. 水质物质对溞类(大型溞)急性毒性测定方法: GB/T 16125—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
- [11] 钱宝, 刘凌, 肖潇. 土壤有机质测定方法对比分析 [J]. *河海大学学报(自然科学版)*, 2011, 39(1): 34 - 38.
- [12] NIEDERER M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and substitutes (nitro -, oxy - PAHs) in urban soil and airborne particulate by GC - MS and NCI - MS/MS [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 1998, 5(4): 209.
- [13] BOSCH C, OLIVARES A, FARIA M, et al. Identification of water soluble and particle bound compounds causing sublethal toxic effects. A field study on sediments affected by a chlor - alkali industry [J]. *Aquatic Toxicology*, 2009, 94(1): 16 - 27.
- [14] ZHANG L J, YING G G, CHEN F, et al. Development and application of whole - sediment toxicity test using immobilized freshwater microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(2): 377 - 386.
- [15] AGENCY U E P. Technical support document for water quality-based toxics control: EPA 505 - 2 - 90 - 001 [S]. Washington DC, 1991.
- [16] PICONE M, CORAMI F, VENDRAMIN S, et al. A hybrid phase I-phase II toxicity identification evaluation (TIE) for the simultaneous characterization and identification of toxicants of concern in coastal and estuarine environments [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 77(2): 223 - 236.