

李婉文, 杜宁宁, 周娟娟, 等. 水生生态系统中高氯酸盐与铬复合污染的生态毒理效应模拟 [J]. 华南农业大学学报, 2024, 45(1): 52-59.
LI Wanwen, DU Ningning, ZHOU Juanjuan, et al. Simulation of ecotoxicological effects of perchlorate and hexavalent chromium combined pollution in the aquatic ecosystem[J]. Journal of South China Agricultural University, 2024, 45(1): 52-59.

水生生态系统中高氯酸盐与铬复合污染的生态毒理效应模拟

李婉文, 杜宁宁, 周娟娟, 秦俊豪, 黎华寿, 陈桂葵

(华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642)

摘要:【目的】探究 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 在复合污染条件下对水生生态系统的生态毒理效应。【方法】构建水生生态系统, 分别放入生长状况一致的水葫芦 *Eichhornia crassipes*、隆线蚤 *Daphnia carinata* 和福寿螺 *Pomacea canaliculata*, 使其暴露于不同质量浓度 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 及其复合污染的水体中, 研究 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 在单一和复合条件下对水葫芦、隆线蚤和福寿螺的生态毒理效应。【结果】随着暴露时间增加, 隆线蚤的种群增长呈先上升后下降的趋势。0.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr^{6+} 可促进隆线蚤生长, 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- 和 0.20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr^{6+} 及复合污染处理均对隆线蚤生长起抑制作用。0.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr^{6+} 对福寿螺的生长无明显影响, 但单一的 ClO_4^- (20 和 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 0.20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr^{6+} 及复合污染处理均对福寿螺的生长具有明显的抑制作用。随着水中污染物质量浓度的增加, 水葫芦各器官中的 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 含量相应增加; 相同浓度水平下, 水葫芦各器官中 ClO_4^- 的含量高低顺序为: 叶 > 茎 > 根, Cr^{6+} 含量的顺序为: 根 > 茎 > 叶。与水葫芦相比, 隆线蚤和福寿螺体内的 ClO_4^- 含量较低。【结论】 ClO_4^- 与 Cr^{6+} 的单一和复合污染均对水生生态系统中的生物造成了毒害作用。水葫芦对 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 均有较强的吸收能力, 富集 ClO_4^- 的主要器官是叶片、富集 Cr^{6+} 的主要器官是根部, 隆线蚤和福寿螺对 ClO_4^- 也有一定的吸收, 但吸收能力弱于水葫芦。

关键词: 高氯酸盐; 六价铬; 复合污染; 水生生态系统; 水葫芦; 隆线蚤; 福寿螺

中图分类号: S181; X503.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2024)01-0052-08

Simulation of ecotoxicological effects of perchlorate and hexavalent chromium combined pollution in the aquatic ecosystem

LI Wanwen, DU Ningning, ZHOU Juanjuan, QIN Junhao, LI Huashou, CHEN Guikui

(College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: 【Objective】To investigate the ecotoxicological effects of ClO_4^- and Cr^{6+} on the aquatic ecosystem under combined pollution conditions. 【Method】The aquatic ecosystem was constructed, *Eichhornia crassipes*, *Daphnia carinata* and *Pomacea canaliculata* with the same growth conditions were added, respectively, and exposed to water with different concentrations of ClO_4^- and Cr^{6+} and their combined pollution. The ecotoxicological effects of ClO_4^- and Cr^{6+} on *E. crassipes*, *D. carinata* and *P. canaliculata* under single and compound conditions were studied. 【Result】With the increase of exposure time, the population of *D. carinata* increased first and then decreased. The 0.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cr^{6+} promoted the growth of *D. carinata*, while 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

收稿日期: 2022-11-23 网络首发时间: 2023-07-03 15:06:24

首发网址: <https://kns.cnki.net/kcms2/detail/44.1110.S.20230703.1104.002.html>

作者简介: 李婉文, 硕士研究生, 主要从事高氯酸盐污染修复研究, E-mail: 1845134434@qq.com; 通信作者: 陈桂葵, 教授, 博士, 主要从事污染生态学研究, E-mail: guikuichen@scau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (41877334)

ClO_4^- , $0.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cr}^{6+}$ and their combined pollution inhibited the growth of *D. carinata*. The $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cr}^{6+}$ had little effect on the growth of *P. canaliculata*; However, single ClO_4^- (20 and $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and $0.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cr}^{6+}$ as well as their combined pollution treatment groups had significant inhibitory effects. The contents of ClO_4^- and Cr^{6+} in each organ of *E. crassipes* increased with the increase of pollutant concentration in water. Under the same concentration of pollutant, the order of ClO_4^- content in all organs was leaf > stem > root, the order of Cr^{6+} content was root > stem > leaf. The contents of ClO_4^- in *D. carinata* and *P. canaliculata* were lower than that in *E. crassipes*. 【Conclusion】 Both single and combined pollution of ClO_4^- and Cr^{6+} cause toxic effects on organisms in aquatic ecosystems. *E. crassipes* has strong absorption ability to ClO_4^- and Cr^{6+} , with ClO_4^- mainly concentrated in leaf, and Cr^{6+} in root. The absorbing abilities of *D. carinata* and *P. canaliculata* to ClO_4^- were weaker than that of *E. crassipes*.

Key words: Perchlorate; Hexavalent chromium; Combined pollution; Aquatic ecosystem; *Eichhornia crassipes*; *Daphnia carinata*; *Pomacea canaliculata*

高氯酸盐(ClO_4^-)在水中溶解度高、易迁移、难降解,因此被认为是一种持久性污染物^[1-2]。高氯酸盐是火箭的固体推进器、烟花爆竹、火柴等的重要原料之一,应用范围广^[3]。高氯酸盐已经成为一个全球性污染的环境问题,在人类难以到达的南极和北极都能检测到高氯酸盐的存在^[4]。低剂量的高氯酸盐便能影响动物甲状腺的正常功能^[5-6]。此外,高氯酸盐还会造成大鼠生殖细胞的DNA损伤,产生生殖毒性^[7]。由于高氯酸盐具有极高的水溶性且不易被土壤矿物质吸附,使得高氯酸盐一旦进入环境中,极易在水中富集,通过饮用水、食物链进入人体,影响身体健康^[8]。最早发现水体中高氯酸盐污染并开展系统性研究的国家是美国。研究显示,内华达州Herderson地下水中的高氯酸盐质量浓度为 $3.7\times10^6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,地面水质量浓度为 $1.2\times10^5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,饮用水中质量浓度高达 $8.11\times10^2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[9]。我国亦存在不同程度的高氯酸盐水体污染。史亚利等^[10]检测发现,浏阳河水体中的高氯酸盐质量浓度高达 $65.8\sim170.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。我国13个省份的地下水高氯酸盐平均质量浓度最高达 $3.04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[11]。

重金属铬(Cr^{6+})是我国水体中重要的污染物之一^[12], Cr^{6+} 能被植物吸收,在植物体内积累^[13-14],进而通过食物链损害人体健康^[15]。铬在化工行业应用广泛,导致环境中的铬含量越来越高,我国的铬污染也愈发严重^[16]。与高氯酸盐相似的是, Cr^{6+} 极易溶于水,在水体中极易迁移^[16]。此外,高氯酸盐和铬盐常常被用于皮革鞣制和电镀等工业领域^[17],两者的分布区域重叠范围大。因此,它们是我国水体中的共同污染物^[18]。目前已有大量文献报道了 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 分别对动植物的毒性研究,而它们对水生生态

系统造成的生态毒理效应的报道极为匮乏。关注污染物对生态系统如何造成危害,开展相关研究,意义重大。为了研究 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 在水生生态系统中的联合效应,本研究设置了一个人工水生生态系统,考察这2种污染物对水葫芦*Eichhornia crassipes*、隆线蚤*Daphnia carinata*和福寿螺*Pomacea canaliculata*的影响,以评估 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 复合污染对水生生态系统带来的风险,为水环境监测和水体复合污染的治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试底泥选用华南农业大学六一区邵阳湖底泥,去除石子与杂物,经测定,该底泥不含 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 。供试污水选用华南农业大学嵩山区生活污水,经测定,不含 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 。本研究选用的斜生四链藻*Tetradesmus obliquus*购自中国科学院水生生物研究所淡水藻种库;水葫芦购自广州市芳村花卉市场,选用长势一致的植株;隆线蚤为单克隆生物株,选用长势良好的4龄中型隆线蚤;福寿螺取自华南农业大学农场试验基地,选用螺壳高度处于5~15 mm的个体。

1.2 主要药品和试剂

KClO_4 (AR,上海凌峰化学试剂有限公司)和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (AR,上海凌峰化学试剂有限公司)。

1.3 试验设计

采用2因素3水平完全组合试验方案设计, Cr^{6+} 的质量浓度分别为0、0.02和 $0.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别用Cr0(CK)、Cr0.02和Cr0.2表示, ClO_4^- 的质量浓度分别为0、20和 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别用P0(CK)、P20和P200表示,共9个处理,每个处理3个重复。

在长×宽×高=0.6 m×0.3 m×0.4 m 的水族缸中铺一层 6 cm 厚的底泥(湿质量 6 kg),加入 20 L 的生活污水和 20 L 的自来水,平衡 14 d 后加入 100 mL 密度为 $1.0\times10^3\text{ mL}^{-1}$ 的斜生栅藻、100 只中型隆线蚤、2 株水葫芦、8 只小型福寿螺,1 d 后按试验设计分别加入 9 个处理的污染物 Cr^{6+} 和 ClO_4^- , 分别在第 1、4、7、14、21、28 天采集样品进行测定。

每天用自来水补充蒸发失水,使人工水生生态系统的体积保持在 40 L。

1.4 主要指标的测定方法

1.4.1 ClO_4^- 含量的检测 植物、动物样品前处理:将样品烘干至恒质量,粉碎,混合均匀后过 40 目筛。称 0.5 g 样品放入 50 mL 的锥形瓶中,加入 10 mL 超纯水,室温下放入摇床以 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度萃取 2 h。混合液以 $6000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度离心 25 min,吸取表面溶液用 RP 小柱过滤,上机前过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜。

ClO_4^- 含量的测定采用离子色谱法,利用美国戴安 ICS-900 离子色谱仪进行测定,测定参数:分离柱为 IonpacAS20-HC,保护柱为 IonpacAG20-H0 C,流动相为 $30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH,电流 87 mA,柱温 $30\text{ }^\circ\text{C}$,流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.4.2 Cr^{6+} 含量的检测 将动、植物样品进行微波消解,消解液过滤,用火焰原子光谱仪测定 Cr^{6+} 含量。

1.4.3 富集系数的计算 富集系数[Bio-concentration factors, $\text{BCF}/(\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$]是指生物体某一部位的元素含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)与环境相应元素含量($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)之比,它在一定程度上反映着生态系统中该元素迁移的难易程度。

$$\text{BCF} = \text{生物样品含量} \div \text{水环境中总含量}。 \quad (1)$$

1.4.4 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 的交互作用类型判断 为了比较不同污染物处理水平下对人工水生生态系统中隆线蚤和福寿螺生长的作用强度,本研究按照以下方法计算抑制率(Inhibitory rate, R_i)^[19]:

$$R_i = (1 - T/C) \times 100\%, \quad (2)$$

式中: C 为对照值, T 为处理值。当 $R_i \geq 0$ 时,表示处理组与对照组相比具有抑制作用;当 $R_i < 0$ 时,表示处理组与对照组相比具有促进作用。

根据 Bliss^[20] 提出的污染物间交互作用类型:相加、拮抗和协同作用,本文按照以下方法判断 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 的交互作用类型^[21]:

相加作用: ClO_4^- 和 Cr^{6+} 单一处理之和 = ClO_4^- 、 Cr^{6+} 复合污染;

拮抗作用: ClO_4^- 和 Cr^{6+} 单一处理之和 > ClO_4^- 、 Cr^{6+} 复合污染;

协同作用: ClO_4^- 和 Cr^{6+} 单一处理之和 < ClO_4^- 、 Cr^{6+} 复合污染。

先计算各处理组(包括单一处理和复合处理)的抑制率,将相应浓度的 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 单一处理的抑制率相加,并与其对应浓度的复合污染进行比较,再根据上面 3 个计算式来判断 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 复合污染的交互作用类型。

1.5 统计分析

所得数据为平均值±标准差(Mean ± SD),采用 Microsoft excel 和 SPSS16.0 进行计算和统计分析,并用 Duncan's 检验法对不同处理的差异显著性进行多重比较。

2 结果与分析

2.1 ClO_4^- 、 Cr^{6+} 单一或复合污染对人工水生生态系统中植物的影响

经不同处理后,水葫芦各部位中 ClO_4^- 、 Cr^{6+} 含量和富集系数分别见表 1 和表 2。总体上看,随着 ClO_4^- 处理浓度升高,其在水葫芦各部位的含量显著升高。不论是单一还是复合污染处理,在同一 ClO_4^- 处理浓度中,水葫芦体内的 ClO_4^- 含量大致相同。但在高浓度 ClO_4^- ($200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 Cr^{6+} 复合处理时,水葫芦茎和叶中 ClO_4^- 含量随着 Cr^{6+} 浓度的升高而显著提高,在水葫芦根中则无明显差异。在单一 ClO_4^- 和复合污染处理中,水葫芦各部位的 ClO_4^- 含量依次为叶 > 茎 > 根,叶片的富集系数最大,根部的富集系数最小,说明水葫芦叶是富集 ClO_4^- 的主要部位。

水葫芦对 Cr^{6+} 具有一定的吸收作用。在所有处理组中,随着 Cr^{6+} 处理浓度升高,水葫芦各部位累积的 Cr^{6+} 含量也明显提高。在同一 Cr^{6+} 处理浓度中,不论是单一还是复合污染处理,水葫芦根内的 Cr^{6+} 含量相差不大。高浓度 ClO_4^- ($200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和高浓度 Cr^{6+} ($0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 复合处理时,水葫芦根、茎和叶内的 Cr^{6+} 含量比单一 Cr^{6+} 处理时高。在单一 Cr^{6+} 和复合污染处理中,水葫芦各部位的 Cr^{6+} 含量基本上表现为根 > 茎 > 叶,叶片的富集系数最小,根部的富集系数最大,说明水葫芦根部积累 Cr^{6+} 的能力最强。

从表 2 可以看出,水葫芦对重金属 Cr^{6+} 的富集系数均比 ClO_4^- 的富集系数大,说明水葫芦对重金属 Cr^{6+} 的富集能力比对 ClO_4^- 的富集能力强。在所有 Cr^{6+} 处理中,水葫芦对低浓度处理 Cr^{6+} ($0.02\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 富集能力最强,其富集系数比高浓度处理 Cr^{6+} ($0.20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 大。在 ClO_4^- 单一和复合污染中,

表 1 不同处理下水葫芦各部位的 ClO_4^- 、 Cr^{6+} 含量¹⁾

Table 1 The contents of ClO_4^- and Cr^{6+} in various parts of *Eichhornia crassipes* under different treatments

处理 Treatment	用量/(mg·L ⁻¹) Dosage		w(ClO_4^-)/(mg·kg ⁻¹) Perchlorate content			w(Cr^{6+})/(mg·kg ⁻¹) Hexavalent chromium content		
	ClO_4^-	Cr^{6+}	根	茎	叶	根	茎	叶
			Root	Stem	Leaf	Root	Stem	Leaf
CK	0	0				6.48±0.33b	0.79±0.05d	1.05±0.08d
P20	20	0	15.91±0.91b	54.14±5.47c	247.68±38.66c			
P200	200	0	98.30±13.93a	660.87±14.20b	2 518.35±425.76ab			
Cr0.02	0	0.02				10.40±0.70b	1.81±0.46d	1.57±0.13cd
Cr0.2	0	0.20				28.35±1.62a	7.12±0.70b	2.99±0.60b
P20+Cr0.02	20	0.02	2.77±0.10b	37.08±1.49c	291.59±107.96c	10.39±0.70b	1.54±0.05d	1.57±0.05cd
P20+Cr0.2	20	0.20	12.60±1.92b	145.21±31.61c	451.97±54.30c	30.27±3.19a	4.78±0.95c	2.68±0.07bc
P200+Cr0.02	200	0.02	64.19±18.25a	564.02±128.78b	2 005.92±424.64b	10.40±0.50b	1.12±0.22d	2.20±0.58bc
P200+Cr0.2	200	0.20	91.43±25.99a	995.17±109.84a	3 212.55±127.32a	31.69±2.09a	9.91±0.08a	5.14±0.29a

1)同列数据后的不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$, Duncan's法)
1)Different lowercase letters in the same column indicate significant differences among different treatments($P<0.05$, Duncan's method)

表 2 不同处理下水葫芦各部位的 ClO_4^- 、 Cr^{6+} 富集系数 (BCF)¹⁾

Table 2 The bio-concentration factor (BCF) of ClO_4^- and Cr^{6+} in various parts of *Eichhornia crassipes* under different treatments

处理 Treatment	用量/(mg·L ⁻¹) Dosage		BCF/(L·kg ⁻¹)					
	ClO_4^-	Cr^{6+}	ClO_4^-			Cr^{6+}		
			根	茎	叶	根	茎	叶
	ClO_4^-	Cr^{6+}	Root	Stem	Leaf	Root	Stem	Leaf
P20	20	0	0.80a	2.71bc	12.39ab			
P200	200	0	0.49bc	3.31bc	12.59ab			
Cr0.02	0	0.02				520.00a	90.25a	78.60a
Cr0.2	0	0.20				141.75b	35.61c	14.97b
P20+Cr0.02	20	0.02	0.14d	1.85c	14.58ab	519.50a	76.85ab	78.60a
P20+Cr0.2	20	0.20	0.63ab	7.26a	22.60a	151.35b	23.96c	13.39b
P200+Cr0.02	200	0.02	0.32cd	2.82bc	10.03b	520.00a	55.85abc	109.95a
P200+Cr0.2	200	0.20	0.46bc	4.98ab	16.06ab	158.45b	49.53bc	25.68b

1)同列数据后的不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$, Duncan's法)
1) Different lowercase letters in the same column indicate significant differences among different treatments($P<0.05$, Duncan's method)

水葫芦各部位对 ClO_4^- 的富集系数均较小, 富集系数最大的处理组是 P20+Cr0.2 中的水葫芦叶, 富集系数仅为 22.60 L·kg⁻¹。

2.2 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 单一或复合污染对人工水生生态系统中隆线蚤的影响

研究结果 (图 1) 显示: 各个处理中, 隆线蚤种群增长呈现先上升后下降的趋势, 与“S”型增长

模式基本符合, 最大密度出现在第 14 天, 且此时总体上表现出低浓度促进、高浓度抑制的现象。

由表 3 可知, 第 14 天时 20 mg·L⁻¹ 的 ClO_4^- 对隆线蚤的生长没有明显的影响, 但是 200 mg·L⁻¹ 的 ClO_4^- 对隆线蚤的生长有显著的抑制作用; 0.02 mg·L⁻¹ 的 Cr^{6+} 处理明显促进了隆线蚤的生长, 该组隆线蚤的种群密度在各处理组中最大; 当 Cr^{6+} 质量

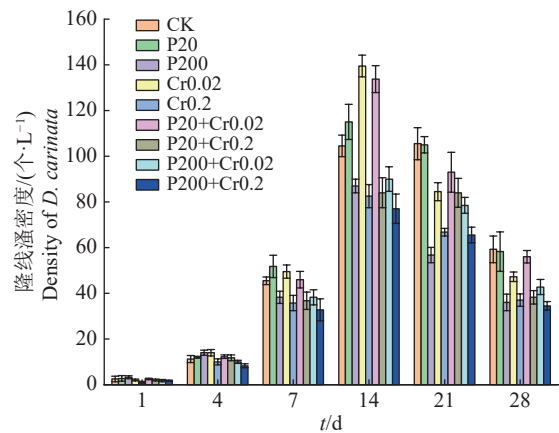


图 1 ClO_4^- 、 Cr^{6+} 及两者复合污染对隆线蚤生长的影响
Fig. 1 Effects of ClO_4^- , Cr^{6+} and their combined pollution on the growth of *Daphnia carinata*

表 3 第 14 天不同处理对隆线蚤生长的影响及 ClO_4^- 、 Cr^{6+} 的交互作用类型

Table 3 Effects of different treatments on the growth of *Daphnia carinata* on the 14th day and the interaction types of ClO_4^- and Cr^{6+}

处理 Treatment	密度 ¹⁾ /(个·L ⁻¹) Density	抑制率(R_i)/% Inhibition ratio	交互作用类型 ²⁾ Type of interaction
CK	104.5±4.70bc		
P20	115.5±7.71b	-10.53	
P200	87.0±3.00d	16.75	
Cr0.02	139.5±4.80a	-33.49	
Cr0.2	82.5±5.06d	21.05	
P20+Cr0.02	133.8±6.00a	-27.99	S
P20+Cr0.2	84.0±6.56d	19.62	S
P200+Cr0.02	90.0±5.42cd	13.88	S
P200+Cr0.2	77.0±6.42d	26.32	A

1)该列数据后的不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$, Duncan's s法); 2) S: 协同, A: 拮抗
1)Different lowercase letters in this column indicate significant differences among different treatments ($P<0.05$, Duncan's test); 2) S: Synergism, A: Antagonism

浓度为 $0.20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 隆线蚤的密度明显低于 CK 组, 抑制作用明显。除 P200+Cr0.2 处理组的交互作用类型拮抗作用外, 其余 3 组复合污染处理均表现为协同作用。从表 4 可以看出, 隆线蚤体内的 ClO_4^- 含量总体上较低。 ClO_4^- 单一胁迫时, 隆线蚤体内的 ClO_4^- 含量随 ClO_4^- 处理浓度的升高而明显升高。当高质量浓度 ClO_4^- ($200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 与重金属 Cr^{6+} 复合处理时, 其在隆线蚤体内的含量明显低于 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ClO_4^- 单一胁迫时体内的含量; 而低质量浓度 ClO_4^- ($20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 与重金属 Cr^{6+} 复合时, 其在隆

表 4 不同处理下隆线蚤体内 ClO_4^- 的含量以及富集系数 (BCF)¹⁾

Table 4 The content and bio-concentration factor (BCF) of ClO_4^- in *Daphnia carinata* under different treatments

处理 Treatment	$w(\text{ClO}_4^-)/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ Perchlorate content	$\text{BCF}/(\times 10^{-3}\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1})$
P20	0.035±0.002c	1.75a
P200	0.316±0.034a	1.58a
P20+Cr0.02	0.028±0.004c	1.40ab
P20+Cr0.2	0.021±0.002c	1.05b
P200+Cr0.02	0.251±0.024b	1.26ab
P200+Cr0.2	0.259±0.024b	1.30ab

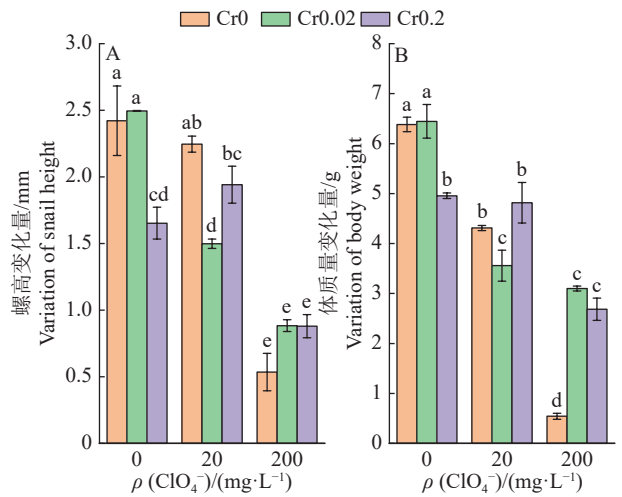
1) 同列数据后的不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$, Duncan's s法)
1)Different lowercase letters in the same column indicate significant differences among different treatments($P<0.05$, Duncan's test)

线蚤体内的含量与 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ClO_4^- 单一胁迫时体内的含量相差不大。

2.3 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 单一或复合污染对人工水生生态系统中福寿螺的影响

研究表明, ClO_4^- 、 Cr^{6+} 单一污染及其复合污染对福寿螺的生长都有显著的影响 (图 2)。由图 2 可知, ClO_4^- 单一胁迫时, 福寿螺的高度和体质量增长量都随着 ClO_4^- 的浓度升高而显著减少, 福寿螺的体质量增长受到的抑制更明显。在 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- 作用下, 螺高和体质量的增长量明显少于其他处理组, 当福寿螺受到 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- 和 0.02 、 $0.20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr^{6+} 共同作用时, 其受到的抑制作用有所缓解, 但螺高和体质量增长量仍少于 CK。重金属 Cr^{6+} 单一胁迫时, 低浓度 ($0.02\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 Cr^{6+} 对螺高和螺体质量增长量没有显著影响, $0.20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr^{6+} 则对螺高和螺体质量增长量均产生了显著的抑制作用。低浓度 ($20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{ClO}_4^- + 0.02\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cr^{6+}) 复合时表现为协同作用, 其他复合处理则表现为拮抗作用 (表 5)。

如表 6 所示, ClO_4^- 主要在福寿螺螺壳积累, 螺肉则未检出。螺壳的 ClO_4^- 含量随着 ClO_4^- 处理浓度的升高而明显升高, 与重金属 Cr^{6+} 复合污染后, 螺壳的 ClO_4^- 含量也呈现出同样的趋势。在所有处理组中, 螺壳和螺肉的 Cr^{6+} 含量随着处理浓度的增加而显著增加。整体上看, 螺肉中的 Cr^{6+} 含量比螺壳中的含量高, 螺肉的 Cr^{6+} 富集系数也高于螺壳, 说明福寿螺富集重金属 Cr^{6+} 的主要部位是螺肉。



各图中, 柱子上方的不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$, Duncan's 法)

In each figure, different lowercase letters on the column stand for significant differences among various treatments ($P < 0.05$, Duncan's test)

图 2 不同处理对福寿螺生长的影响
Fig. 2 Effects of different treatments on the growth of *Pomacea canaliculata*

表 5 ClO_4^- 和 Cr^{6+} 复合污染对福寿螺生长的交互作用类型

Table 5 Interaction types of ClO_4^- and Cr^{6+} combined pollution on the growth of *Pomacea canaliculata*

处理 Treatment	抑制率(R_i)/% Inhibition ratio		交互作用类型 ¹⁾ Type of interaction	
	螺高 Snail height	体质量 Body weight	螺高 Snail height	体质量 Body weight
	螺高 height	体质量 weight	螺高 height	体质量 weight
P20	0.32	0.07		
P200	0.92	0.78		
Cr0.02	-0.01	-0.03		
Cr0.2	0.22	0.32		
P20+Cr0.02	0.44	0.38	S	S
P20+Cr0.2	0.25	0.20	A	A
P200+Cr0.02	0.51	0.63	A	A
P200+Cr0.2	0.58	0.64	A	A

1) S: 协同, A: 拮抗
1) S: Synergism, A: Antagonism

表 6 不同处理下福寿螺各部位的 ClO_4^- 、 Cr^{6+} 含量及对应富集系数 (BCFs)¹⁾
Table 6 Contents and relative bio-concentration factors (BCFs) of ClO_4^- and Cr^{6+} in different parts of *Pomacea canaliculata* under different treatments

处理 Treatment	用量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) Dosage		螺壳 Snail shell				螺肉 Snail body	
	ClO_4^-	Cr^{6+}	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$		$\text{BCF}/(\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$		$w(\text{Cr}^{6+})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\text{BCF}_{\text{Cr}^{6+}}/(\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$
			ClO_4^-	Cr^{6+}	ClO_4^-	Cr^{6+}		
CK	0	0	0	0.122±0.058c			0.414±0.169c	
P20	20	0	0.925±0.323b		46.25b			
P200	200	0	11.154±0.554a		55.77b			
Cr0.02	0	0.02		0.181±0.034c		9.05abc	1.269±0.025b	63.45a
Cr0.2	0	0.20		0.931±0.108b		4.66d	5.626±0.330a	28.13b
P20+Cr0.02	20	0.02	1.200±0.178b	0.159±0.035c	60.00b	7.95bcd	1.059±0.034b	52.95a
P20+Cr0.2	20	0.20	2.929±0.896b	1.058±0.102b	146.45a	5.29cd	6.750±0.464a	33.75b
P200+Cr0.02	200	0.02	14.192±3.576a	0.266±0.017c	70.96ab	13.30a	1.274±0.052b	63.70a
P200+Cr0.2	200	0.20	14.906±2.919a	1.957±0.291a	74.53ab	9.79ab	7.297±1.358a	36.49b

1) 同列数据后的不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$, Duncan's 法)
1) Different lowercase letters in the same column indicate significant differences among different treatments ($P < 0.05$, Duncan's test)

3 讨论与结论

鉴于 ClO_4^- 水溶性强、易迁移的理化性质, 植物的根、茎部较难滞留 ClO_4^- , 叶肉细胞则较易将 ClO_4^- 持留在叶片中^[22-23]。He 等^[24] 研究发现, ClO_4^- 在植物地上部的积累量远超过地下部, 叶片是植物积累 ClO_4^- 的主要组织。本研究结果与前人研究结果相吻合, ClO_4^- 在水葫芦叶片的积累量远远高于根、茎部, 说明水葫芦对 ClO_4^- 的转移运输能力较

强。不同植物种类对 ClO_4^- 的吸收能力不同^[23], 研究发现, 在同一处理条件下, 菠菜 *Spinacia oleracea* 的 ClO_4^- 积累量可达 $700 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而甘蔗 *Saccharum officinarum* 的积累量不到 $100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[25]。 ClO_4^- 在植物叶片大量累积, 可能会引起植物叶片的一系列损伤。陈倩等^[26] 用不同浓度的 KClO_4 溶液胁迫水稻幼苗, 发现水稻幼苗的相对叶绿素含量以及净光合速率都受到了不同程度的抑制。Vijaya 等^[27] 发现, 轮叶黑藻 *Hydrilla*

verticillata 在 29 mg·L⁻¹ 的 ClO₄⁻胁迫下, 叶绿素含量显著降低, 并出现了腐烂的现象。ClO₄⁻对动物的伤害更大, 低浓度的 ClO₄⁻能干扰动物甲状腺的功能^[5]。在 ClO₄⁻污染的河流中采样发现, 鱼体中的甲状腺滤泡细胞出现增生现象^[28]。有研究表明, 西方爪蛙 *Silurana tropicalis* 长期暴露于环境相关浓度的 KClO₄ 后, 雌蛙的体质量、后肢长度等都显著减少^[29]。谭敏卿等^[30]将受精 1 h 的斑马鱼 *Danio rerio* 胚胎暴露在不同浓度的 NaClO₄ 溶液里, 结果发现随着溶液浓度增加, 斑马鱼胚胎的孵化率降低、死亡率上升。Park 等^[31]发现 1 mg·L⁻¹ 的 NaClO₄ 溶液能够在一定程度上促进食蚊鱼 *Gambusia affinis* 生长, 而 10 和 100 mg·L⁻¹ 的 NaClO₄ 溶液则明显抑制食蚊鱼的生长, 呈现出“低促高抑”的趋势, 本研究也呈现出类似趋势。本试验结果显示, 20 mg·L⁻¹ 的 ClO₄⁻与对照组相比, 隆线蚤的密度没有明显变化, 而 200 mg·L⁻¹ 的 ClO₄⁻处理组的隆线蚤密度只有对照组的 83%, 显著低于对照组。Zhou 等^[18]发现 ClO₄⁻的质量浓度增加到 100 mg·L⁻¹ 时, 隆线蚤的死亡率与对照组相比没有显著差异, 说明隆线蚤对 ClO₄⁻的耐受性较强。

重金属铬不仅能抑制藻类合成叶绿素, 对藻类产生毒害^[32], 还对水生动物产生一定的毒害作用。李玲等^[33]分别用 1、2、3 和 4 mg·L⁻¹ 的 Cr(NO₃)₃ 胁迫水葫芦, 结果发现水葫芦根的铬含量分别是叶片含量的 4.54、5.43、7.68 和 6.21 倍。本研究用 0.20 mg·L⁻¹ 的 Cr⁶⁺胁迫水葫芦, 水葫芦根中的 Cr⁶⁺含量分别是茎和叶的 4.0 和 9.5 倍, 与前人结果相一致。与 ClO₄⁻相比, 水葫芦对 Cr⁶⁺的转移运输能力较弱。在 0.20 mg·L⁻¹ 的 Cr⁶⁺胁迫下, 隆线蚤的密度显著降低, 这与 Zhou 等^[18]的研究结果相一致, 说明隆线蚤对 Cr⁶⁺的耐受能力较弱。因此, 隆线蚤可作为水体 Cr⁶⁺污染的指示生物。姜东生等^[12]发现, 摇蚊 (Chironomidae) 幼虫对 Cr⁶⁺的耐受能力较强, 在 1500 mg·L⁻¹ 的 Cr⁶⁺胁迫 48 h 后, 摇蚊幼虫的死亡率只有 15%。Cr⁶⁺在生物体内积累会产生有害自由基, 引起一系列的氧化损伤^[34-35]。

复合污染与单一污染相比, 污染物之间存在着复杂的交互作用^[6]。任新等^[36]发现, 四溴二苯醚与 ClO₄⁻复合后, 斑马鱼肝脏的超氧化歧化酶 (SOD)、过氧化氢酶 (CAT) 活性和丙二醛 (MDA) 含量明显比单一暴露组高, 说明两者复合对斑马鱼肝脏造成的氧化损伤更大。Mukhi 等^[37]发现单独使用 ClO₄⁻胁迫斑马鱼时, 斑马鱼生长没有受到明显的影响, 但用 ClO₄⁻和甲状腺素 T4 复合时, 斑马鱼的死亡率显著升高。张茹等^[19]发现, 低浓度的 ClO₄⁻与

Pb 复合后, 对泰国空心菜 *Ipomoea aquatica* 幼苗根长的抑制作用显著高于两者单独处理。本研究使用高浓度的 ClO₄⁻与 Cr⁶⁺复合, 试验结果以拮抗作用为主, 低浓度复合处理主要呈现出协同效应, 这与杨杰峰等^[21]的研究结果一致。

总的来说, 在人工水生生态系统中, 水葫芦内 ClO₄⁻、Cr⁶⁺的含量比隆线蚤和福寿螺体内的含量高。在所有处理中, 水葫芦对这 2 种污染物的富集系数高于隆线蚤和福寿螺, 说明水葫芦对 ClO₄⁻、Cr⁶⁺污染的富集能力比隆线蚤和福寿螺强。隆线蚤体内的污染物浓度最低, 富集系数也最小, 说明隆线蚤对污染物的富集能力在人工水生生态系统中最弱。本研究选用的 2 种污染物都具有强氧化性, 且水溶性强, 容易被水生生物吸收, 进入生物体内后, 它们会与生物体内的成分发生反应, 产生有害的自由基^[38], 对生物造成不同程度的氧化损伤。因此, 当两者在复杂的水生环境中同时存在时, 它们如何对水生生物产生危害以及两者间具体的交互作用机理值得深入研究。

综上所述, 本研究得出结论如下:

1) ClO₄⁻、Cr⁶⁺及其复合污染对水生生态系统中的生物具有不同的毒性效应, 对系统中隆线蚤生长的影响总体呈现低浓度促进、高浓度抑制的规律; 随着 ClO₄⁻、Cr⁶⁺及其复合浓度升高, 福寿螺的生长受到的抑制作用越来越明显。

2) 水葫芦对 ClO₄⁻和 Cr⁶⁺有较强的富集能力, 其富集 ClO₄⁻的主要器官是叶片, 富集 Cr⁶⁺的主要器官是根部。隆线蚤和福寿螺对 ClO₄⁻也有一定的吸收, 但吸收能力弱于水葫芦。

3) ClO₄⁻与 Cr⁶⁺低浓度复合时, 对隆线蚤生长的交互作用类型以协同作用为主, 高浓度复合时则主要表现为拮抗作用; 20 mg·L⁻¹ ClO₄⁻ + 0.02 mg·L⁻¹ Cr⁶⁺复合时对福寿螺生长表现为协同作用, 其他复合处理则表现为拮抗作用。

参考文献:

[1] URBANSKY E T. Perchlorate chemistry: Implications for analysis and remediation[J]. *Bioremediation Journal*, 1998, 2(2): 81-95.
[2] STETSON S J, WANTY R B, HELSEL D R, et al. Stability of low levels of perchlorate in drinking water and natural water samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 108-113.
[3] LUIS S J, MIESNER E A, ENSLIN C L, et al. Review of perchlorate occurrence in large public drinking water systems in the United States of America[J]. *Water Supply*, 2019, 19(3): 681-694.
[4] JIANG S, COLE-DAI J, AN C, et al. Spatial variability of perchlorate in East Antarctic surface snow: Implications for atmospheric production[J]. *Atmospheric Envir-*

- onment, 2020, 238: 117743. doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117743.
- [5] PLEUS R C, COREY L M. Environmental exposure to perchlorate: A review of toxicology and human health[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2018, 358: 102-109.
- [6] 陈桂葵, 杨杰峰, 黎华寿, 等. 高氯酸盐和铬复合污染对水稻生理特性的影响[J]. *生态学报*, 2010, 30(15): 4144-4153.
- [7] YU J, DONG H, SHI L, et al. Reproductive toxicity of perchlorate in rats[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2019, 128: 212-222.
- [8] URBANSKY E T, BROWN S K. Perchlorate retention and mobility in soils[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, 5(3): 455-462.
- [9] COATES J D, ACHENBACH L A. Microbial perchlorate reduction: Rocket-fuelled metabolism[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2004, 2(7): 569-580.
- [10] 史亚利, 高健民, 李鑫, 等. 浏阳河水、底泥和土壤中高氯酸盐的污染[J]. *环境化学*, 2010, 29(3): 388-391.
- [11] WU Q, ZHANG T, SUN H W, et al. Perchlorate in tap water, groundwater, surface waters, and bottled water from China and its association with other inorganic anions and with disinfection byproducts[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 58(3): 543-550.
- [12] 姜东生, 石小荣, 崔益斌, 等. 3种典型污染物对水生生物的急性毒性效应及其水质基准比较[J]. *环境科学*, 2014, 35(1): 279-285.
- [13] 黄辉, 高峡, 王娟. 六价铬对玉米幼苗生长及抗氧化系统的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(4): 633-638.
- [14] 彭叶棉, 杨阳, 侯素霞, 等. 外源六价铬在土壤中的有效性及其小麦毒性效应[J]. *生态环境学报*, 2020, 29(2): 369-377.
- [15] SVECEVIĆ IUS G. Acute toxicity of hexavalent chromium to european freshwater fish[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, 77(5): 741-747.
- [16] 王爱云, 黄姗姗, 钟国锋, 等. 铬胁迫对3种草本植物生长及铬积累的影响[J]. *环境科学*, 2012, 33(6): 2028-2037.
- [17] KOTA J, STASICKA Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107(3): 263-283.
- [18] ZHOU J, DU N, LI D Q, et al. Combined effects of perchlorate and hexavalent chromium on the survival, growth and reproduction of *Daphnia carinata*[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 769: 144676. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144676.
- [19] 张茹, 陈桂葵, 黎华寿, 等. 高氯酸盐与铅复合污染对8种空心菜幼苗生长的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(3): 415-423.
- [20] BLISS C I. The toxicity of poisons applied jointly[J]. *Annals of Applied Biology*, 1939, 26(3): 585-615.
- [21] 杨杰峰, 陈桂葵, 黎华寿. 高氯酸盐与铬复合污染对水稻幼苗生长的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(2): 223-228.
- [22] SMITH P N, YU L, MCMURRY S T, et al. Perchlorate in water, soil, vegetation, and rodents collected from the Las Vegas Wash, Nevada, USA[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 132(1): 121-127.
- [23] 方齐乐, 陈宝梁. 高氯酸盐污染土壤及地下水的植物-微生物修复研究进展[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(8): 1569-1579.
- [24] HE H Z, GAO H S, CHEN G K, et al. Effects of perchlorate on growth of four wetland plants and its accumulation in plant tissues[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(10): 7301-7308.
- [25] GRANTZ D A, BURKEY K O, JACKSON W A, et al. Perchlorate content of plant foliage reflects a wide range of species-dependent accumulation but not ozone-induced biosynthesis[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 690-696.
- [26] 陈倩, 陶功胜, 谢寅峰, 等. 高氯酸钾胁迫对水稻幼苗光合作用及保护酶活性的影响[J]. *江苏农业学报*, 2013, 29(4): 715-721.
- [27] VIJAYA NADARAJA A, PUSHPANGADHAN SARASWATHY D, CHERUVATHERY RAVINDRAN S, et al. Spatio-temporal distribution of perchlorate and its toxicity in *Hydrilla verticillata*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 144: 490-497.
- [28] THEODORAKIS C W, RINCHARD J, CARR J A, et al. Thyroid endocrine disruption in stonerollers and cricket frogs from perchlorate-contaminated streams in east-central texas[J]. *Ecotoxicology*, 2006, 15(1): 31-50.
- [29] CAMPBELL D E K, MONTGOMERIE R D, LANGLOIS V S. Lifecycle exposure to perchlorate differentially alters morphology, biochemistry, and transcription as well as sperm motility in *Silurana tropicalis* frogs[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 196-204.
- [30] 谭敏卿, 赵雪松, 尤宏, 等. 高氯酸钠对斑马鱼胚胎的毒性效应[J]. *环境科学与管理*, 2011, 36(9): 45-48.
- [31] PARK J, RINCHARD J, LIU F, et al. The thyroid endocrine disruptor perchlorate affects reproduction, growth, and survival of mosquitofish[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 63(3): 343-352.
- [32] 金伟. 盐和铬对单细胞藻生理生化的影响[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2002, 22(1): 44-50.
- [33] 李玲, 李森, 樊华, 等. 水葫芦对重金属镉和铬的长期富集效应[J]. *安徽农业科学*, 2016, 44(24): 34-37.
- [34] BAKSHI A, PANIGRAHI A K. A comprehensive review on chromium induced alterations in fresh water fishes[J]. *Toxicology Reports*, 2018, 5: 440-447.
- [35] PONTI B, BETTINETTI R, DOSSI C, et al. How reliable are data for the ecotoxicity of trivalent chromium to *Daphnia magna*?[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(10): 2280-2287.
- [36] 任新, 赵雪松, 段小月, 等. 四溴二苯醚与高氯酸盐联合暴露对成年斑马鱼肝脏抗氧化系统的影响[J]. *唐山学院学报*, 2018, 31(3): 29-34.
- [37] MUKHI S, TORRES L, PATIÑO R. Effects of larval-juvenile treatment with perchlorate and co-treatment with thyroxine on zebrafish sex ratios[J]. *General and Comparative Endocrinology*, 2007, 150(3): 486-494.
- [38] CHEN H, GUO Z, ZHOU Y, et al. Accumulation, depuration dynamics and effects of dissolved hexavalent chromium in juvenile Japanese medaka (*Oryzias latipes*)[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 148: 254-260.