

DOI: 10. 3880/j. issn. 1004 - 6933. 2019. 02. 0011

河蚬扰动对不同质地沉积物中重金属生物有效性与毒性的影响

贾艳霞^{1,2}, 尹洪斌², 唐婉莹¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 中国科学院南京地理与湖泊研究所
湖泊与环境国家重点实验室, 江苏 南京 210008)

摘要:为探讨河蚬扰动对沉积物中重金属生物有效性与毒性的影响,制作重金属污染的不同质地沉积物(不同有机质含量和不同砂质含量)样品,采用室内模拟并借助间隙水平衡(Peeper)和薄膜扩散梯度(DGT)原位测定手段,试验研究了河蚬扰动作用下沉积物中重金属生物有效性以及毒性的变化特征。结果表明:河蚬扰动促进沉积物中重金属离子向上覆水释放,使上覆水中的 Cd 质量浓度增大了 2%~12%,As 增大了 2%~198%;河蚬扰动使 Cd、As 的活性增大,在砂质沉积物中的活性大于有机质沉积物中的活性;河蚬扰动可促使沉积物中酸可挥发性硫化物的含量降低,进而改变其对沉积物中亲硫金属的结合能力,增强了沉积物中重金属的毒性。

关键词:沉积物;重金属;河蚬扰动;生物有效性;毒性

中图分类号:X524 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2019)02-0067-07

Effects of *Corbicula fluminea* disturbance on bioavailability and toxicity of heavy metals in sediments with different qualities// JIA Yanxia^{1,2}, YIN Hongbin², TANG Wanying¹ (1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: In order to investigate the effects of *Corbicula fluminea* disturbance on the bioavailability and toxicity of heavy metals in sediments, making different sediment samples (different organic matter content and different sandy content) polluted by heavy metals, indoor simulation and in-situ measurement of gap water balance (Peeper) and diffusion gradient in thin film (DGT) are adopted to study the changes in bioavailability and toxicity of heavy metals in sediments under disturbance of *Corbicula fluminea*. The results show that the disturbance of *Corbicula fluminea* promotes release of heavy metal ions from sediments to the overlying water, making Cd in the overlying water increased by 2%~12% and As increased by 2%~198%. The disturbance of *Corbicula fluminea* increased the activity of Cd and As, and the activity in sandy sediments is greater than that in organic sediments. Disturbance of *Corbicula fluminea* can reduce the content of acid volatile sulfide in the sediments, changing the binding capacity of the thiophilic metal in the sediments, and enhancing the toxicity of the heavy metal in the sediments.

Key words: sediment; heavy metals; *Corbicula fluminea* disturbance; bioavailability; toxicity

随着经济的快速发展和人类活动加剧,含重金属的工业废水和生活废水等的大量排放导致我国地表水面临着严重的重金属污染问题。重金属通过食物链逐级富集,由于其危害的持续性、难降解性以及不可逆转性,受到社会的广泛关注^[1-2]。郭朝晖等^[3-4]的研究表明,湘江衡阳—长沙段土壤中重金属

Cd 的平均质量比达 2.44 mg/kg, Pb 的平均质量比达 65.00 mg/kg, 分别超湖南省相应土壤重金属背景值^[5]7.97 和 3.69 倍。滑丽萍等^[6]的研究表明,洱海沉积物中 Cr 的最高质量比达到 130 mg/kg, 太湖沉积物中 As 的最高质量比达到了 21.4 mg/kg; 滇池中 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 的平均浓度均已达到了污染水

基金项目:江苏省重点研发计划(社会发展)(BE2016811);水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07103005)

作者简介:贾艳霞(1990—),女,硕士研究生,研究方向为底泥修复材料制备与应用。E-mail:2297448227@qq.com

通信作者:尹洪斌,研究员。E-mail:hbyin@niglas.ac.cn

平。林曼利等^[7]的研究表明,宿州市部分地区农村地下水中 Pb、Ni 的平均浓度分别超过 GB5479—2006《生活饮用水卫生标准》1.43% 和 7.14%。

沉积物中的重金属受到复杂的氧化-还原、吸附解析、再悬浮沉降等地球化学过程的影响,当微环境(pH 值、溶解氧、氧化还原电位等)发生变化时,沉积物中富集的重金属会释放到上覆水中,造成二次污染^[8]。沉积物中重金属的毒性不仅取决于其总量,与其形态也密切相关。Pempkowiak 等^[9]的研究表明,以还原态、有机质结合态和残留态存在的重金属在通常环境条件下难以被生物吸收利用。Toro 等^[10-12]认为酸可挥发性硫化物(acid volatile sulfide, AVS)是重金属在沉积物中的重要结合相,在还原环境中,二价重金属能与 AVS 反应形成低毒化合物或不溶性化合物,因此 AVS 浓度的大小影响着沉积物中重金属的生物有效性,也决定了重金属的毒性。Toro 等^[10,13-14]均以同步可提取金属(simultaneously extracted metals, SEM)与 AVS 的质量摩尔浓度差值 b_{S-A} 来表示重金属的生物有效性,且 Toro 等^[10]认为当 $b_{S-A} < 2 \mu\text{mol/g}$ 时,沉积物中重金属对底栖生物无生物有效性,反之则表现出生物毒性。

底栖动物以沉积物为栖息地,既是沉积物-水界面的有机组成部分,又是界面附近重要的环境因子^[15],其活动会对沉积物-水界面的理化环境产生很大的影响^[16]。生物扰动是指栖息在沉积物中的底栖生物的各种活动,如摄食、筑穴、排泄、避敌等^[17]。研究^[18]发现,生物扰动可以改变沉积物的 pH 值、氧化还原电位等微环境指标,对沉积物-水界面的物质与能量交换产生影响。在生物扰动作用下,沉积物与上覆水的接触面增大,导致沉积物含氧量增加^[19-20],使得沉积物或间隙水中的一些重金属离子氧化成难溶的金属氧化物沉积在底部,从而降低其毒性;但 AVS 的氧化使原本与 AVS 结合的重金属被释放出来,导致间隙水中的重金属含量提高。河蚬是我国湖泊沉积物中常见的底栖生物,高密度的河蚬扰动势必会对沉积物-水界面的微环境产生影响,进而影响到沉积物中重金属的生物有效性和毒性,但目前相关研究较少。本文通过研究河蚬扰动对微环境的影响,分析河蚬扰动作用下底泥重金属的生物有效性和毒性的变化特征。

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

采用彼得森采样器在太湖竺山湾(31°12'53"N, 120°7'10"E)采集 18 kg 沉积物样品并将其均匀分为 6 份,其中 3 份样品中分别加入质量分数为 0.5%、15%

的 α -纤维素,另 3 份样品中分别加入质量分数为 20%、40% 和 70% 的石英砂,得到 6 组试验样品,编号分别为 S-0、S-A5、S-A15 和 S-B20、S-B40、S-B70。

将每组混合均匀的试验样品平均分成 4 份并填充到直径 10 cm、高 15 cm 的有机玻璃柱中,玻璃柱底部密封,泥面磨平,标明编号后统一放入样品箱内稳定 7 d 待用。样品准备完成后,沿管柱壁向箱内缓慢加入湖水,保证沉积物-水界面不被扰动。为保证试验结果可信,每组样品都设置两个平行试验,每组试验又分为对照组和扰动组,其中,在扰动组样品中加入 10 只数量大小及生理状态一致的河蚬,对照组中不加河蚬。河蚬均采集于太湖,单个体长 1.1 ~ 2.3 cm。采用曝气泵在沉积物-水界面 3 cm 处进行微曝气,以满足河蚬生存所需氧气。每隔 2 d 取 15 mL 上覆水,21 d 后换水,同时注意河蚬的生存情况。在试验结束前 2 d,将间隙水平衡(Peeper)装置和薄膜扩散梯度(diffusive gradient in thin film, DGT)装置放于沉积物中。

1.2 分析方法

1.2.1 重金属的测定

取不同性质的沉积物底泥 2 ~ 3 g 于自封袋中,放入冷冻干燥机中干燥,研磨后过直径 0.154 mm 的筛网。称取 0.1 g 过筛的干泥样,加入 1 mL 过氧化氢、2 mL 氢氟酸、1 mL 硝酸,放入微波消解炉(Mars6)中消解 4 h,冷却后过滤上清液,取 1 mL 过滤后的上清液稀释到 10 mL。用安捷伦电感耦合等离子体质谱仪(7700X)测定其中的重金属含量,相对误差在 10% 以内,回收率在 80% ~ 120% 范围内,每个样品重复 3 次。

1.2.2 AVS 和 SEM 提取与测定

称 3 g 沉积物于 500 mL 的广口瓶中。用镊子将装有 5 mL 碱性乙酸锌(3%)的玻璃试管倾斜放入广口瓶中,盖上带三通阀的橡胶塞,向瓶中通入 1 ~ 2 min 高纯氮气后,注入 15 mL 的盐酸溶液(6 mol/L)和 2 mL 的抗坏血酸溶液(6 mol/L),关闭阀门。4 h 后取出试管,用亚甲基蓝比色法测定并计算 AVS^[21]的质量摩尔浓度 b_{AVS} 。将广口瓶内的底泥移至离心管中,以 6500 r/min 的转速离心 10 min,测定上清液中的重金属含量并计算 SEM 的质量摩尔浓度 b_{SEM} 及 b_{S-A} 。

1.2.3 间隙水提取与测定

将 Peeper 装置和 DGT 装置插入底泥中,分别平衡 48 h 和 24 h,标记好沉积物-水界面的位置,并记下温度。用去离子水将取出的 Peeper 板表面泥渍冲洗干净,将液体转移到离心管中并稀释用于测定重金属的含量。同样用去离子水将取出的 DGT 板

表面泥渣冲洗干净,以沉积物-水界面为起点分别向两个方向将吸附膜切成条状,宽度为4 mm,然后将切好的小条吸附膜按顺序放入离心管中,加入1 mL 硝酸(1 mol/L)后震荡24 h(180 r/min)获得提取液,测定并计算其中的重金属含量。

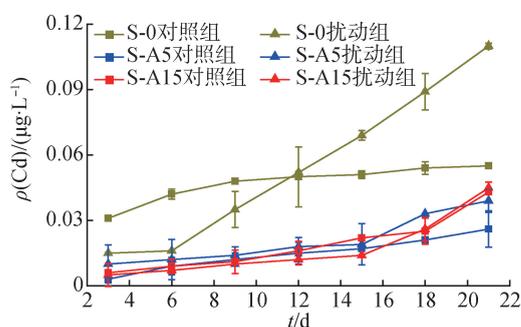
2 结果与分析

2.1 基本理化性质

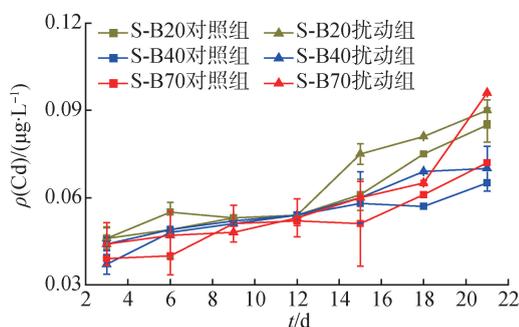
根据 GB15618—1995《土壤环境质量标准》,由表1可知,Ni、Cd、As、Cr、Pb的质量比在一级范围内,Cu、Zn的质量比在二级范围内,属轻度污染。沉积物中Cr、Ni、Cu、Cd、Zn等的质量比随着砂质或者有机质含量的增加逐渐降低。相比于S-0样品,S-A5、S-A15、S-B40和S-B70样品中重金属质量比分别降低了25%~30%、40%~44%、7%~26%和16%~23%。随着有机质含量增加,沉积物的含水率不断降低,而砂质沉积物随砂质含量的增加含水率不断升高。

表1 不同质地沉积物的理化性质

| 样品 编号 | 重金属质量比/(mg·kg ⁻¹) | | | | | | | | | <i>b</i> _{AVS} / (μmol·g ⁻¹) | 含水率/% |
|----------|-------------------------------|------|------|------|------|-----|------|-----|------|--|-------|
| | Cd | As | Ni | Cu | Pb | Zn | Cr | Mn | Fe | | |
| S-0 | 15.1 | 14.7 | 48.0 | 56.0 | 31.7 | 250 | 90.9 | 946 | 39.7 | 2.3 | 49.0 |
| S-A5 | 10.8 | 10.3 | 35.0 | 40.2 | 23.2 | 181 | 65.7 | 691 | 29.6 | 2.5 | 58.7 |
| S-A15 | 8.7 | 8.5 | 28.3 | 32.1 | 18.8 | 145 | 52.1 | 534 | 23.7 | 5.8 | 34.0 |
| S-B20 | 15.3 | 13.4 | 46.4 | 54.3 | 31.1 | 244 | 88.1 | 800 | 38.2 | 0.5 | 43.2 |
| S-B40 | 13.4 | 12.1 | 41.7 | 49.1 | 29.6 | 223 | 79.9 | 704 | 35.0 | 2.5 | 51.3 |
| S-B70 | 12.6 | 12.4 | 39.0 | 45.7 | 26.3 | 205 | 74.4 | 727 | 33.0 | 1.6 | 58.7 |

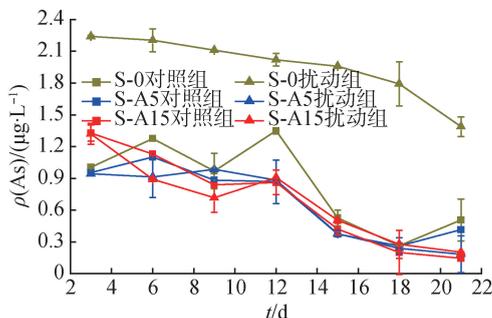


(a) 有机质沉积物

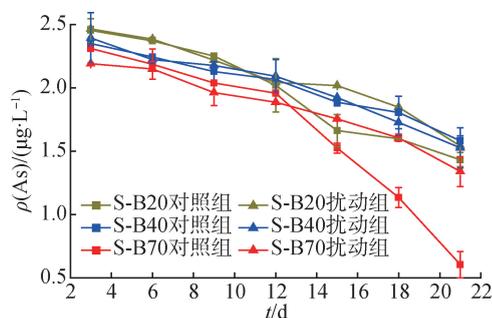


(b) 砂质沉积物

图1 上覆水中Cd的质量浓度变化曲线



(a) 有机质沉积物



(b) 砂质沉积物

图2 上覆水中As的质量浓度变化曲线

致上覆水中重金属 Cd 含量增加,而好氧型的砂质沉积物相对于厌氧型的有机质沉积物表现得更为明显。

从图 2 可以看出,随着试验的进行,样品上覆水中 As 质量浓度越来越低。除 S-A5 样品外,其余几组样品中的河蚬扰动明显增大了上覆水中 As 的质量浓度,相比于其对照组中 As 的平均质量浓度, S-0、S-A15、S-B20、S-B40 和 S-B70 样品扰动组 As 的平均质量浓度增大了 198%、10%、6%、2% 和 23%。这是由于 As 在沉积物中通常与 Fe/Mn 化合物结合成不同的形态,随着试验的进行,沉积物中 Fe/Mn 含量升高,导致了上覆水 As 的质量浓度越来越低,而生物扰动促进了 Fe、Mn 向上覆水释放,使原本与 Fe/Mn 化合物结合的 As 被释放出来,导致扰动组上覆水中 As 的质量浓度高于对照组。

此外,从图 2 可以发现,在砂质沉积物中,河蚬扰动对于 As 质量浓度的影响较小,试验进行到 21 d 左右,扰动组和对照组才表现出明显的差别;而在有机质沉积物中,底栖生物对上覆水 As 的质量浓度影响较大,尤其是原始沉积物(不含有机质)中 As 的质量浓度变化最为显著,增加了将近 2 倍。

2.3 河蚬扰动对沉积物中重金属活性的影响

Peeper 装置测得的沉积物间隙水中溶解态的 Cd 和 As 的质量浓度如图 3 和图 4 所示(图中深度 h 以沉积物-水界面为 0 界面,沉积物-水界面以上为正值,以下为负值)。由图 3 可以看出,Peeper 装置测得的溶解态 Cd 的质量浓度为 0.01 ~ 11.07 $\mu\text{g/L}$ 。

在不同质地的沉积物样品中,溶解态 Cd 的质量浓度均随着沉积物深度的增加呈现先增大而后降低的趋势,S-0、S-A5 和 S-A15 样品中质量浓度峰值分别出现在 0.8 cm、-1.2 cm 和 0.4 cm, S-B20、S-B40 和 S-B70 样品中质量浓度峰值分别出现 1.2 cm、0 cm 和 1.2 cm。与对照组相比,生物扰动均增加了沉积物间隙水中溶解态 Cd 的质量浓度,其中 S-0、S-A5、S-A15、S-B20、S-B40 和 S-B70 样品中间隙水溶解态 Cd 的平均质量浓度分别是对照组的 1.5 倍、2.9 倍、1.2 倍、4.9 倍、1.3 倍和 2.9 倍。

在不同质地沉积物样品中,S-0、S-A15、S-B20、S-B40 和 S-B70 样品中溶解态 As 的质量浓度均随着沉积物深度的增加先减小后趋于稳定;S-A5 样品中溶解态 As 的质量浓度均随着沉积物深度的增加先减小然后趋于稳定,质量浓度峰值出现在 1.2 cm。与对照组相比,生物扰动均增加了沉积物间隙水中溶解态 As 的质量浓度,其中 S-0、S-A5、S-A15、S-B20、S-B40 和 S-B70 中间隙水溶解态 As 的平均质量浓度分别是对照组的 1.6 倍、2.9 倍、1.3 倍、1.3 倍、1.3 倍和 1.9 倍。

以上结果表明,生物扰动增加了不同质地沉积物间隙水溶解态重金属的质量浓度,这可能是由于生物扰动增加了沉积物-水界面溶解氧的穿透深度,从而导致金属硫化物的氧化,Fe/Mn 化合物发生氧化还原反应而释放出与之结合的重金属^[23],而随后质量浓度的降低可能是由于缺氧条件导致金属硫化物沉淀^[24]。

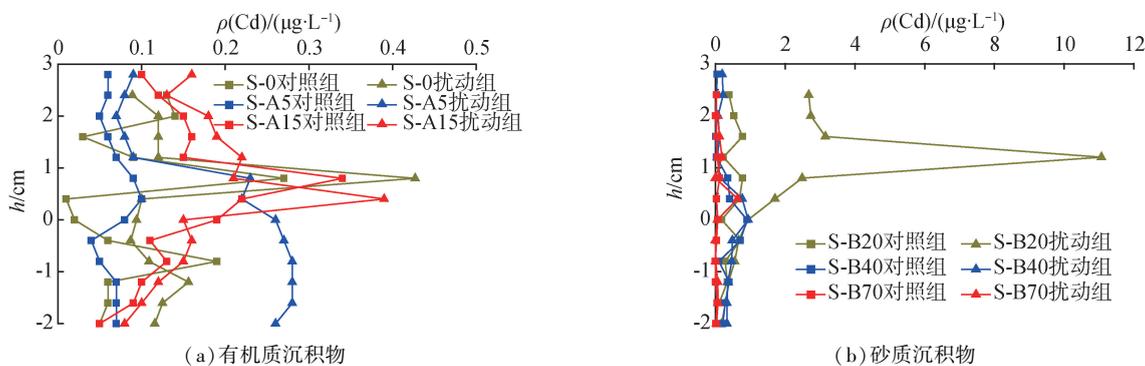


图 3 沉积物间隙水中溶解态 Cd 的质量浓度

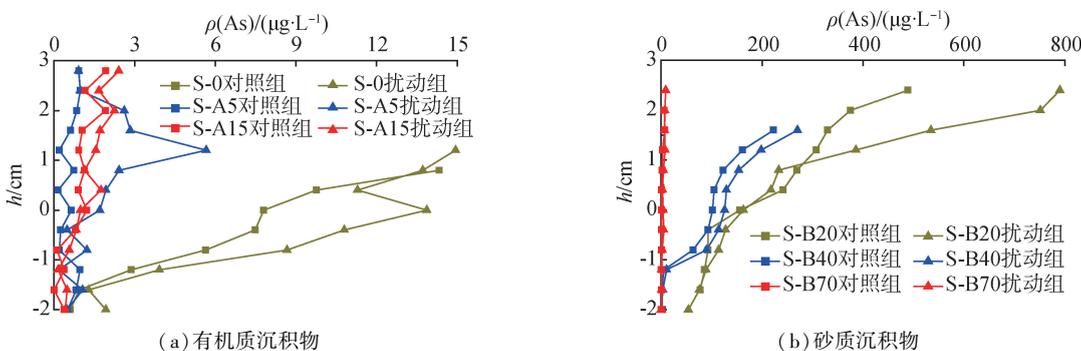


图 4 沉积物间隙水中溶解态 As 的质量浓度

DGT 装置测得的沉积物间隙水中有效态的 Cd 和 As 的质量浓度如图 5 和图 6 所示,相对于 Peeper 装置来讲,DGT 装置中测得的间隙水中有效态重金属的质量浓度较低,有效态 Cd 和 As 的质量浓度分别为 0.001 ~ 1.302 $\mu\text{g/L}$ 和 0.001 ~ 2.314 $\mu\text{g/L}$,且有效态 Cd 和 As 的质量浓度的变化趋势和 Peeper 装置测得的基本一致。

DGT 装置测得的有效态金属的质量浓度与溶解态金属的质量浓度的比值 R 反映了金属从固相到液相的释放速率与金属从液相到 DGT 装置的扩散速率的相对大小。 R 值接近于 1 说明重金属从沉积物到间隙水的释放速率相比于重金属从液相扩散到 DGT 固定凝胶层更快, R 值接近 0.05 说明重金属从沉积物到间隙水的释放速率很慢^[25],重金属主要通过是在间隙水中的扩散到达 DGT 膜。由表 2 可知,As 的 R 值在 0.001 ~ 0.162 范围内,基本都接近

0.05,说明 As 从沉积物到间隙水的释放速率非常慢;Cd 的 R 值在 0.067 ~ 0.763 范围内,说明 Cd 从沉积物到间隙水的释放速率较快,且 Cd 从沉积物到间隙水的释放速率在砂质沉积物中最大,在有机质沉积物中最小;而 As 从沉积物到间隙水的释放速率在原始沉积物中最大,在砂质沉积物中最小,且不同质地的沉积物中扰动组的释放速率大于无扰动组,说明生物扰动能影响沉积物中重金属的活性。

2.4 河蚬扰动对沉积物 AVS 与 SEM 的影响

2.4.1 AVS 质量摩尔浓度的变化

AVS 很容易与金属 Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 络合,因此,沉积物表面中 AVS 的氧化对沉积物中重金属的生物利用度有很大的影响。试验结束后,将沉积物-水界面以下的沉积物按 0 ~ 2 cm、2 ~ 5 cm 分层,分别测其 AVS、SEM 的质量摩尔浓度,结果如表 3 所示。可以看出,在砂质沉积物中,AVS 质量摩尔

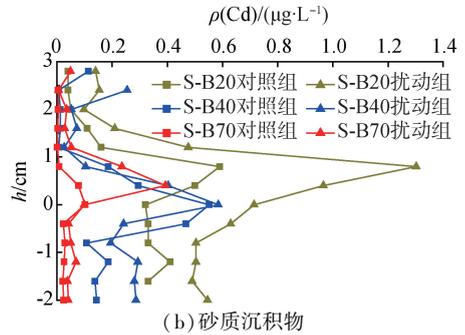
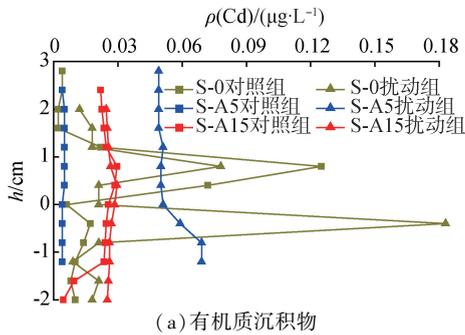


图 5 沉积物间隙水中有效态 Cd 的质量浓度

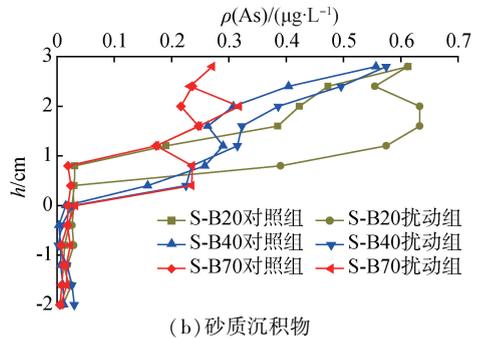
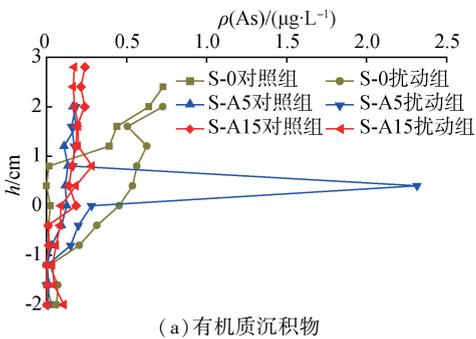


图 6 沉积物间隙水中有效态 As 的质量浓度

表 2 沉积物间隙水中重金属质量浓度及 R 平均值

| 样品编号 | 试验分组 | 质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | | | | R 平均值 | |
|-------|------|---|--------|---------|--------|---------|-------|
| | | 溶解态 Cd | 有效态 Cd | 溶解态 As | 有效态 As | Cd | As |
| S-0 | 对照组 | 0.093 | 0.023 | 4.207 | 0.193 | 0.247 | 0.046 |
| | 扰动组 | 0.139 | 0.038 | 6.615 | 0.372 | 0.273 | 0.056 |
| S-A5 | 对照组 | 0.067 | 0.004 | 0.608 | 0.080 | 0.060 | 0.132 |
| | 扰动组 | 0.192 | 0.054 | 1.736 | 0.281 | 0.281 | 0.162 |
| S-A15 | 对照组 | 0.147 | 0.022 | 0.923 | 0.122 | 0.150 | 0.132 |
| | 扰动组 | 0.172 | 0.026 | 1.232 | 0.140 | 0.151 | 0.114 |
| S-B20 | 对照组 | 0.456 | 0.268 | 229.047 | 0.186 | 0.588 | 0.001 |
| | 扰动组 | 2.239 | 0.518 | 294.803 | 0.274 | 0.231 | 0.001 |
| S-B40 | 对照组 | 0.272 | 0.171 | 68.602 | 0.176 | 0.629 | 0.003 |
| | 扰动组 | 0.347 | 0.232 | 86.612 | 0.205 | 0.669 | 0.002 |
| S-B70 | 对照组 | 0.039 | 0.027 | 2.320 | 0.082 | 0.692 | 0.035 |
| | 扰动组 | 0.115 | 0.087 | 4.483 | 0.140 | 0.757 | 0.031 |

表3 不同质地沉积物不同深度 AVS 与 SEM 的质量摩尔浓度

μmol/g

| 样品编号 | 试验分组 | b_{AVS} | | b_{SEM} | | b_{S-A} | |
|-------|------|--------------|--------------|-----------|--------|-----------|--------|
| | | 0~2 cm | 2~5 cm | 0~2 cm | 2~5 cm | 0~2 cm | 2~5 cm |
| S-0 | 对照组 | 0.392 ± 0.27 | 0.417 ± 0.18 | 3.326 | 0.724 | 2.934 | 0.307 |
| | 扰动组 | 0.346 ± 0.01 | 0.254 ± 0.16 | 2.706 | 1.990 | 2.360 | 1.736 |
| S-A5 | 对照组 | 2.174 ± 0.65 | 0.944 ± 0.04 | 2.690 | 0.954 | 0.516 | 0.010 |
| | 扰动组 | 0.847 ± 0.23 | 0.721 ± 0.09 | 1.514 | 0.190 | 0.667 | -0.531 |
| S-A15 | 对照组 | 1.042 ± 0.15 | 1.077 ± 0.03 | 1.385 | 0.499 | 0.343 | -0.578 |
| | 扰动组 | 1.358 ± 0.04 | 0.758 ± 0.23 | 1.598 | 0.522 | 0.240 | -0.236 |
| S-B20 | 对照组 | 0.247 ± 0.21 | 0.334 ± 0.48 | 1.169 | 1.013 | 0.922 | 0.679 |
| | 扰动组 | 0.170 ± 0.07 | 0.319 ± 0.05 | 2.491 | 0.923 | 2.321 | 0.604 |
| S-B40 | 对照组 | 0.177 ± 0.11 | 0.284 ± 0.22 | 1.132 | 1.066 | 0.955 | 0.782 |
| | 扰动组 | 0.194 ± 0.34 | 0.188 ± 0.12 | 0.967 | 0.826 | 0.773 | 0.638 |
| S-B70 | 对照组 | 0.352 ± 0.09 | 0.548 ± 0.02 | 0.931 | 0.550 | 0.579 | 0.002 |
| | 扰动组 | 0.219 ± 0.08 | 0.269 ± 0.35 | 0.850 | 0.338 | 0.631 | 0.069 |

浓度为 0.170 ~ 0.548 μmol/g, 2 ~ 5 cm 沉积物层的 AVS 质量摩尔浓度大于 0 ~ 2 cm 沉积物层, 扰动组的 AVS 质量摩尔浓度低于对照组, 是由于扰动使沉积物含氧量增加, 导致 AVS 被氧化, 说明生物扰动改变了沉积物的氧化还原电位; 在有机质沉积物中, AVS 质量摩尔浓度为 0.254 ~ 2.174 μmol/g, 扰动组 AVS 质量摩尔浓度也是低于对照组, 但 0 ~ 2 cm 沉积物层 AVS 的质量摩尔浓度大于 2 ~ 5 cm 沉积物层, 这与砂质沉积物中相反, 可能是由于河蚬在沉积物中的生活高度不同, 沉积物中溶解氧量受生物扰动的影响, 进而影响 AVS 的质量摩尔浓度。

2.4.2 SEM 质量摩尔浓度的变化及与重金属生物有效性和毒性的关系

AVS 的质量摩尔浓度能直接影响重金属的生物利用度, 当沉积物中含有过量的 AVS 时, 其中 SEM 的质量摩尔浓度可忽略, 且对底栖生物无毒害^[26-28]。由表 3 可知, 不同质地的沉积物所测得的 b_{SEM} 在 0.190 ~ 3.326 μmol/g 之间, b_{S-A} 的值在 -0.578 ~ 2.934 μmol/g 之间。在砂质沉积物中, 只有 S-B₂₀ 扰动组 0 ~ 2 cm 沉积物层中的 b_{S-A} 大于 2 μmol/g。在原始沉积物中, 0 ~ 2 cm 沉积物层中的 b_{S-A} 均大于 2 μmol/g, 表示该沉积物中的重金属具有潜在的生物毒性。在有机质沉积物中, b_{S-A} 的值均在 2 μmol/g 以下, 且 2 ~ 5 cm 沉积物层中小于 0, 说明其对生物不产生毒性。在不同质地沉积物中, 扰动组的 b_{S-A} 的值大于对照组, 说明生物扰动能改变沉积物中重金属的生物有效性, 增加其毒性。

3 结论

a. 河蚬扰动使得沉积物中的 AVS 氧化, 使原本与 AVS 结合的重金属 Cd 被释放出来, 导致间隙水中的重金属 Cd 的质量浓度增大; 扰动也促进了

Fe、Mn 向上覆水释放, 使原本与 Fe/Mn 化合物结合的 As 被释放出来, 导致扰动组上覆水中 As 的质量浓度增大。

b. 河蚬扰动使 Cd、As 的扩散能力增强, 增大了其活性, 且在砂质沉积物中的活性大于有机质沉积物中的活性。

c. 河蚬扰动可促使沉积物中 AVS 的质量摩尔浓度降低, 进而改变其对沉积物中亲硫金属的结合能力, 增强了沉积物中重金属的毒性。

参考文献:

- [1] YANG Z, WANG Y, SHENZ, 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): 1186-1194.
- [2] OWEN R B, SANDHU N S. Heavy metal accumulation anthropogenic impact on Tolo Harbour, Hongkong [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40: 174-180.
- [3] 郭朝晖, 肖细元, 陈同斌, 等. 湘江中下游农田土壤和蔬菜的重金属污染 [J]. 地理学报, 2008, 63(1): 3-11. (GUO Chaohui, XIAO Xiyuan, CHEN Tongbin, et al. Heavy metal pollution of farmland soil and vegetables in middle and lower reaches of xiangjiang river [J]. Journal of Geographical Sciences, 2008, 63(1): 3-11. (in Chinese))
- [4] WANG Lixia, GUO Zhaohui, XIAO Xiyuan, et al. Heavy metal pollution of soils and vegetables in the midstream and downstream of the Xiangjiang River, Hunan Province [J]. Journal of Geographical Sciences, 2008(18): 353-362.
- [5] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [6] 滑丽萍, 华璐, 高娟, 等. 中国湖泊底泥的重金属污染评价研究 [J]. 土壤, 2006, 38(4): 366-373. (HUA Liping, HUA Luo, GAO Juan, et al. Study on evaluation of heavy metal pollution of lake sediments in China [J]. Soil, 2006, 38(4): 366-373. (in Chinese))

- [7] 林曼利,彭位华. 宿州市农村地下水重金属含量与健康风险评价[J]. 水资源保护,2016,32(6):110-116. (LI Manli,PENG Weihua. Heavy metal content and health risk assessment of groundwater in rural areas of Suzhou City [J]. Water Resources Protection,2016,32(6):110-116. (in Chinese))
- [8] RYSSSEN R V, LEERMAKERS M, BAEYENS W. The mobilisation potential of trace metals in aquatic sediments as a tool for sediment quality classification [J]. Environmental Science & Policy,1999,2(1):75-86.
- [9] PEMPKOWIAK J,SIKORA A,BIERNACKA E. Speciation of heavy metals in marine sediments vs their bioaccumulation by mussels [J]. Chemosphere,1999,39(2):313.
- [10] TORO D M D, MAHONY J D, HANSEN D J, et al. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments [J]. Environmental Science & Technology,1992,26(1):96-101.
- [11] ALLEN H E, FU G, DENG B. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments [J]. Environmental Toxicology & Chemistry,2010,12(8):1441-1453.
- [12] WOLFENDEN S, CHARNOCK J M, HILTON J, et al. Sulfide species as a sink for mercury in lake sediments [J]. Environmental Science & Technology,2005,39(17):6644-6648.
- [13] ANKLEY G T. Predication the acute toxicity of copper in freshwater sediments; evaluations of the role acid-volatile sulfide [J]. Environmental Toxicology and Chemistry,1993,12:315-323.
- [14] BERRY W J, HANSEN D J, MAHONY J D, et al. Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalizations [J]. Environmental Toxicology and Chemistry,1996,15:2067-2079.
- [15] 陈振楼,刘杰,许世远,等. 大型底栖动物对长江口潮滩沉积物-水界面无机氮交换的影响 [J]. 环境科学,2005,26(6):43-50. (CHEN Zhenlou, LIU Jie, XU Shiyuan, et al. Effects of macrozoobenthos on inorganic nitrogen exchange at sediment water interface of Yangtze estuary tidal flat [J]. Environmental Science,2005,26(6):43-50. (in Chinese))
- [16] 王汗,燕文明,宋兰兰,等. 摇蚊幼虫扰动对沉积物-水界面结构特征的影响 [J]. 水资源保护,2017,33(5):177-182. (WANG Han, YAN Wenming, SONG Lanlan, et al. Impact of larvae perturbation on structure characteristics of sediment-water interface [J]. Water Resources Protection,2017,33(5):177-182. (in Chinese))
- [17] GÉRINO M, FRIGNANI M, MUGNAI C, et al. Bioturbation in the Venice Lagoon; rates and relationship to organisms [J]. Acta Oecologica,2007,32(1):14-25.
- [18] 聂小保,吴淑娟,吴方同,等. 颤蚓生物扰动对沉积物氮释放的影响 [J]. 环境科学学报,2011,31(1):107-113. (NIE Xiaobao, WU Shujuan, WU Fangtong, et al. Effect of vermis bio disturbance on nitrogen release from sediment [J]. Journal of Environmental Science,2011,31(1):107-113. (in Chinese))
- [19] BERTICS V J, ZIEBIS W. Bioturbation and the role of microniches for sulfate reduction in coastal marine sediments [J]. Environmental Microbiology,2010,12(11):3022-3034.
- [20] BONAGLIA S, BARTOLI M, GUNNARSSON J S, et al. Effect of reoxygenation and *Marenzelleria spp. bioturbation* on Baltic Sea sediment metabolism [J]. Marine Ecology-Progress Series,2013,482(1):43-55.
- [21] HSIEH Y P, YANG C H. Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments [J]. Limnology & Oceanography,1989,34(6):1126-1130.
- [22] TESSIER A, FORTIN D, BELZILE N, et al. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter; narrowing the gap between field and laboratory measurements [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1996,60(3):387-404.
- [23] 何怡,门彬,徐慧,等. 生物扰动对沉积物中重金属迁移转化影响的研究进展 [J]. 生态毒理学学报,2016,11(6):25-36. (HE Yi, MEN Bin, XU Hui, et al. Research progress in the influence of bioturbation on migration and transformation of heavy metals in sediments [J]. Asian Journal of Ecotoxicology,2016,11(6):25-36. (in Chinese))
- [24] ANKLEY G T, TORO D M D, HANSEN D J, et al. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals [J]. Environmental Toxicology and Chemistry,1996,15(12):2056-2066.
- [25] HARPER M, DAVISON W, ZHANG H, et al. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measurements [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1998,62(16):2757-2770.
- [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):1599-610.
- [27] DE LANGE H J, NOORDOVEN W, MURK A J, et al. Behavioural responses of *Gammarus pulex* (Crustacea, Amphipoda) to low concentrations of pharmaceuticals [J]. Aquatic Toxicology,2006,78(3):209-16.
- [28] SIMPSON S L, WARD D, STROM D, et al. Oxidation of acid-volatile sulfide in surface sediments increases the release and toxicity of copper to the benthic amphipod *Melita plumulosa* [J]. Chemosphere,2012,88(8):953-961. (收稿日期:2018-04-10 编辑:熊水斌)