

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2019.06.017

湖泊沉积物砷生物有效性评估采样分析技术综述

姚 羽^{1,2}, 王沛芳^{1,2}, 王 超^{1,2}

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;

2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要:为了给浅水湖泊砷(As)污染状况的评估和综合治理提供技术支撑,在分析As污染物在湖泊中的赋存形态、各形态之间的转化以及As生物有效性影响因素的基础上,对比分析了传统采样技术和原位采样技术的优劣。结果表明,传统采样技术极易在样品采集和测定过程中对As产生再吸附、再溶解和再分配,无法真实地反映As的污染状况和迁移转化过程,而原位采样技术中Peeper、DET、DGT等可较好地评估湖泊As污染的生物有效性,但这类技术忽视了沉积物和上覆水的交互作用,导致累计的过程中不能对目标元素直接量化,且忽略了微生物的变化对测量的影响,所以测定过程仍需进一步优化;传统的采样技术和新型的原位测定技术各自具有明显的劣势,因此多种采样分析技术的联用可减小As污染浓度误差。

关键词:湖泊沉积物;砷污染;As生物有效性;传统采样技术;原位采样技术

中图分类号:X171.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2019)06-0109-06

Review of sampling and analysis techniques to assess arsenic bioavailability of lake sediments//YAO Yu^{1,2}, WANG Peifang^{1,2}, WANG Chao^{1,2} (1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: In order to provide technical support for the assessment and comprehensive management of the pollution of shallow lakes, the advantages and disadvantages of traditional sampling techniques and in-situ sampling techniques are compared based on the analysis of the presence of As pollutants in lakes, the transformation between forms, and the factors affecting the biological effectiveness of As. The results show that it is easy to reabsorb, dissolve and redistribute arsenic in the process of sample collection and determination for the traditional sampling techniques, which cannot truly reflect arsenic contamination and migration and transformation processes. In in-situ sampling techniques, Peeper, DET, DGT, etc. can better assess the As bioavailability of lake, but such techniques ignore the interaction between sediments and overlying water, resulting in the accumulation process can not directly quantify the target elements. And it ignores the impact of microbial changes on the measurement, so the measurement process still needs to be further optimized. Both traditional sampling techniques and new in-situ measurement techniques have obvious disadvantages. Therefore, the combination of sampling analysis techniques can reduce the error of As pollution concentration.

Key words: lake sediments; Arsenic pollution; Arsenic bioavailability; traditional sampling technique; in-situ sampling technique

水、沙和各种化学物质的迁移转化是湖泊生态系统良性循环有效维持的重要保障。随着经济的快速发展和气候环境的变化,原来处于稳态的湖泊生态环境平衡受到破坏,人为污染物的输入,更加速了湖泊环境的恶化,而重金属污染问题是湖泊污染的

重中之重。其中砷(As)污染物由于其复杂的赋存形态、极高的生物有效性受到了广泛的关注。

As及含As化合物被国际癌症研究所及美国环保局等诸多权威机构列为人类致癌物质^[1-2]。据美国环境卫生科学研究院统计,As污染至少已使1亿

人次面临各种癌症(如肺癌、皮肤癌和膀胱癌)以及其他相关疾病的威胁^[3],全球约有1.4亿人的饮用水受到As污染的严重威胁^[4-5]。近5年,湖泊As污染在范围和程度上呈现快速增长趋势,如尼泊尔南部 Terai Belt 沉积含水层、柬埔寨的湄公河盆地、越南的红河三角洲等地屡次发生震惊世界的As污染事件^[6]。我国也是As污染较严重的地区,地下水均受到不同程度的As污染,其中以西北地区As污染程度最为严重,其地下水As质量浓度远高于我国饮用水标准所限定的10 μg/L 上限值^[7]。在我国地方性As中毒事件中,也以西北地区最具有代表性。20世纪80年代,山西省山阴县、内蒙古呼和浩特盆地以及新疆部分地区的地下水As质量浓度已分别达到1530 μg/L、1500 μg/L和1200 μg/L,远超国家标准^[8]。

基于严峻的湖泊As污染状况,本文在介绍As污染物在湖泊中的赋存形态、各形态之间的转化以及As生物有效性影响因素的基础上,结合国内外相关研究领域的文献资料,阐述的研究进展、优劣势以及野外应用的可行性,旨在为湖泊As的生物有效性评价提供参考。

1 As的赋存形态及环境行为

环境中的As基本以As(V)和As(III)形态存在,且其存在形态主要受pH值和Eh值影响^[9]。在氧化环境中主要以As(V)形式存在,还原环境下以As(III)存在,且环境中Eh值的降低导致As的环境毒性增强^[10]。酸性条件下主要以砷酸和亚砷酸形式存在,易被水生生态系统中的沉积物交换吸附;碱性条件下以砷酸盐和亚砷酸盐形式存在,易被解析到沉积物间隙水中,增加生物体的As吸收量^[9]。在沉积物中,As可与Fe、Al、Ca等发生吸附作用而共沉淀,形成难溶化合物,影响As的活性及对于生物的毒性。按照生物利用的难易程度,可将As分为水溶性As、吸附性As及难溶性As^[11]。难溶性As的形态分为铝型、铁型、钙型和闭蓄型^[11],其中Fe、Al水合氧化物较大的比表面积和强大的吸附性能使之对As的吸附固定有突出作用^[12]。Wenzel等^[13]将沉积物中As划分为非专性吸附态As,专性吸附态As,与非结晶和贫结晶水合Fe、Al氧化物结合态As,与晶体Fe、Al氧化物结合态As和残渣态As,其相应的生物有效性逐次降低。

2 传统采样技术的优劣及应用现状

连续和单一的化学提取法、间隙水离心以及高温消解等方法广泛应用于湖泊As生物有效性的评

价。现有的As生物有效性评价手段仍存在较大弊端。目前环境中As的分析检测多采用传统的异位采集技术,即现场采集样品-运输-低温保存-实验室分析。传统方法对于沉积物有效态离子的获得主要是通过分层离心或压榨法,将采样器采集的沉积物柱样进行分层离心或压榨,获取间隙水,但这些方法会破坏沉积物原有结构^[14]。传统采样方法不可避免地会导致样品在采集、运输、储存期间发生某些物理、化学和生物方面的变化,使得所得数据不能真实反映样品的实际存在状态^[15]。目前大多数的研究通常采用化学提取手段来测量沉积物中有效态的污染物浓度,如连续提取法、单一提取法,这种基于平衡分配原理的方法虽然也可获得污染物的有效态和潜在有效态的浓度,但在提取过程中易发生再溶解、再分配、再吸收^[16],而且物质的化学形态也会发生变化,无法表述沉积物和孔隙水之间的交互作用,只能提供元素在厘米量级的浓度变化,无法准确获得污染物的生物和化学异质性信息^[17]。此外,研究^[18]表明,元素从沉积物到上覆水的动态释放存在两个主导的基本过程:一个是孔隙水中的扩散,另一个是固相的补给。沉积物中有效态离子与孔隙水中有效态离子之间保持动态平衡,并且生化环境的微小改变都会引起元素有效态占总量比例的改变^[18]。这些因素的影响使得生物有效态测量要尽可能精确才能反映元素在沉积物和孔隙水之间的动态平衡^[19],且基于As离子极易迁移、转化的性质,高精度的非破坏性原位测定技术为评价湖泊As生物有效性的首选。

3 原位采样技术优劣及应用现状

近年来,非破坏性的原位采样技术逐渐受到重视。原位采样技术以目标物在不同化学势能驱动下从样本介质到收集介质的自由扩散为基本原理,可以在不影响待测样品浓度及周围环境的情况下实时收集目标物,通过分析采样器中目标物含量可以真实反映出待测环境体系中的在采样器放置时间内的平均浓度^[18]。在湖泊生态系统中,虽然已经认识到沉积物-水界面的物理、化学和生物学特征决定了污染物的环境行为,但是,对环境微界面过程的深入研究关键取决于微界面过程的测量技术,如果没有相应的微界面测量技术手段,则相关研究始终不能进一步开展。传统的采样方法由于空间分辨率低(一般为厘米级)和容易破坏沉积物原有结构等,分析结果可能有较大的偏差^[19]。原位高分辨率(毫米级)的被动采样技术,如微孔穿刺电极、透析装置(Peeper)技术、薄膜扩散平衡(diffusive equilibrium

in thin films, DET) 技术、薄膜扩散梯度 (diffusive gradients in thin films, DGT) 技术,很好地解决了这一问题。

3.1 微电极测定系统

微电极是一种在高灵敏度、不破坏检测对象的结构和生理活性的基础上,利用电信号传输所建立的可观察目标离子微小浓度变化的测量技术^[20]。原位在线测量的特点使其可应用于水-沉积物界面的识别,大多用于分析水-沉积物界面附近的介质的理化指标的变化趋势。研究显示,水-沉积物界面附近包含大量有机物质和无机物质,且这些物质可在微生物以及底栖生物作用下快速循环、再生^[21],如底栖生物扰动强度和类型决定了溶解氧的浓度和渗透深度,从而控制了环境中沉积物氧化还原界面的深度^[22-24]。不仅有机质的降解以及好氧生物活动将消耗大量的氧,而且一些还原性物质的氧化也要消耗氧,这些反应在消耗氧的同时释放出大量的酸,使得沉积物表层存在着极陡的浓度梯度(如 pH 值和一些营养元素等)^[25]。常规的采样和分析方式由于采样时温度、压力、水动力、底栖扰动条件的改变以及采样过程中人为的污染等因素,无法获得可靠的高分辨率数据来满足精确认识表层沉积物内发生的生物、化学过程需求^[25]。随着研究的推进,早期用于生理学领域的选择性膜微电极开始应用于在沉积物特性研究,大大改变了人们对发生在沉积物表层的生物化学过程的认识。

1980 年,Revsbech^[26]首先将微电极引入海洋沉积物方面的研究。随后,Hulth 等^[27]采用氧微电极和 pH 值微电极测定了海洋中水-沉积物微界面 DO 和 pH 值的分布规律。国外学者将微电极成功应用于海洋领域后,我国不少学者也意识到微电极在我国的湖泊研究中将会有很大的发展前景,逐渐开始将微电极引入水环境领域研究。王建军等^[28]首次将微电极引入湖泊生态系统指标测定,研究采样溶解氧微电极,测量了太湖及南四湖多位点沉积物-水界面溶解氧的浓度变化,发现空间位置、生物扰动和沉积物有机质含量极大地影响着界面附近的氧气交换速率。随后,徐洋等^[29]利用微电极测量系统研究了贵州红枫湖水-沉积物界面附近溶解氧和 H_2S 的沉积物剖面分布特征,进一步证明微电极操作系统在湖泊沉积物相关数据测定的可靠性与可行性。

3.2 Peeper 技术

除了利用电信号建立的污染物原位测定技术,渗析法也被普遍用于污染信息的原位获得。这类技术的原理是应用一张渗析膜将间隙水采集室与间隙水分离开。间隙水中的溶解性物质不断穿过渗析膜

扩散至采集液中,直至采集室内溶剂的浓度与间隙水中待测的浓度相等,最后回收每个采样小室中的溶剂并测定其化学浓度,即可得到间隙水中待测溶剂浓度。Peeper 装置由丙烯酸塑料和垂直的渗析膜组成。作为沉积物孔隙水的原位测定手段,Peeper 可测量分子量小于透析膜截留分子量的所有可溶性的金属形态。透析装置的主体由一系列小室组成,小室两侧覆盖一层透析膜,室内预先封装采样介质,利用透析膜过滤的特性,使沉积物孔隙水中一些可溶离子和分子通过透析膜与透析装置中的采样介质并进行物质交换,放置一段时间后达到平衡。其优点在于可以分离出可溶性的物质形态,采样过程不会对环境造成污染,可以原位测量而不会改变样品的物理化学形态。为了满足不同的使用目的,最初的 Peeper 装置不断得到改进。2002 年,Lewandowski 等^[30]发明了二维的 Peeper 装置,用于测定间隙水中二维的溶解态信息。Xu 等^[31]改进了原有的 Peeper 技术,将分辨率提高到了 2 mm,并且缩短了平衡时间至 48 h,克服了之前的 Peeper 低空间分辨率(~ 1 cm)和平衡时间长(几周)的顽疾。由于 Peeper 在收集间隙水中溶解态 As 的同时也会收集其他污染物质信息,加之环境中有效态 As 的浓度相对较低,故其获得的 As 污染信息往往易受其他元素干扰。

3.3 DET 技术

DET 技术是利用离子在介质与水体之间的被动扩散来实现原位采样的目的。与透析装置法相比,DET 技术采用水凝胶而不是去离子水或电解质溶液为采样技术,具有更高的空间分辨率,更短的平衡时间,并且结构更加简单易用^[32]。DET 技术以水凝胶(扩散相)与外部水体中被监测物质的浓度梯度为动力,随着扩散过程的进行,浓度梯度不断减小,直至为零,达到扩散平衡,平衡后完成采样过程。然而 DET 技术和 Peeper 技术都不能有选择性地吸收待测元素,即两者不具备形态选择性,无法区分重金属的无机形态和有机小分子,只要被监测物质的可溶性形态能够扩散到水凝胶中,就能够被测量,故其应用得到限制。与 Peeper 技术的缺点相似,DET 技术测定的间隙水中溶解态 As 浓度由于受到自身浓度较低的影响,所得结果极易与实际浓度产生误差。

3.4 DGT 技术

与其他传统的形态分析技术相比,由英国科学家 Davison 等^[33]1994 年发明的 DGT 技术能更好地反映生物体所吸收的重金属。DGT 技术引入了一个动态概念,可以通过模拟植物或者其他生物对重金属的吸收过程来进行重金属生物有效性研究。该

技术可以更加真实有效地模拟介质动态反应过程,并运用模型可以估算介质动态过程的动力学参数,从而能够更好地评估介质运输动态过程的重要性^[33],因此所获结果不仅仅包括沉积物间隙水中溶解态物质的浓度,还包括沉积物固相向间隙水释放补给的污染物质浓度。DGT 装置由过滤膜(filter membrane)、扩散膜(diffusion gel)和吸附膜(resin gel)以及固定这3层膜的塑料外套组成^[33]。其中过滤膜主要用来避免待测环境中的颗粒物进入DGT装置,扩散膜能够让溶液态的离子自由扩散,吸附膜可以根据实验目的选择不同的吸附材质。DGT技术的关键点是能够定量测定环境中元素浓度。

DGT技术以菲克(Fick)扩散第一定律为其理论基础,利用固定膜与液相之间形成的浓度梯度,对通过固定时间内穿过一定厚度的扩散膜的元素进行计算而获得准确的元素的有效态浓度值^[33]。相对于Pepper和DET技术,DGT技术对污染物的测定具有形态的选择性并且对获得的有效态浓度具有预浓缩作用。随着研究的深入,DGT技术针对有效态As的测定方法在不断改进。以往研究报道显示,Ferrihydrite、二氧化钛(TiO_2)、氧化锆(ZrO)为吸附剂所制作的DGT装置可有效用于环境中As污染状况的评价,且以Ferrihydrite为吸附剂制作的DGT装置已经成熟商业化,具有广泛的应用基础。2002年,Zhang等^[34]利用Slurry Ferrihydrite DGT测定沉积物中有效态As的浓度,并首次将有效态As在水-沉积物界面的竖直分布信息精确到毫米,且直接证明沉积物中有效态As与Fe的浓度具有较好的相关性。随后,Panther等^[35]采用Slurry Ferrihydrite制作固定膜,对水环境中有效态As浓度进行测定,并侧重分析了pH值、阴阳离子、有机酸等环境因素对该技术评价As的生物毒性的影响。结果显示,该种DGT装置可不受外部测定条件干扰,较好地应用于水环境有效态As的浓度测定。pH值在3~7时,该DGT装置所吸收As的量与计算理论值相符;阴阳离子浓度在自然水体4倍浓度范围之内时,该DGT装置仍表现出良好的有效态As浓度测定结果。由于Ferrihydrite的极强不稳定性,该种DGT装置的吸附容量和抗老化性能一直是限制该技术广泛应用的主要原因。基于此种DGT装置的不足,2010年,Luo等^[36]针对Slurry Ferrihydrite进行改善获得Precipitated Ferrihydrite材料,并将其应用于新型DGT固定膜的制作。Precipitated Ferrihydrite DGT实验结果显示,相对于Slurry Ferrihydrite DGT,新型的Precipitated Ferrihydrite DGT提高了As离子的吸附容量,对As的容量由 $9.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 增加到 27.7

$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。抗环境干扰性能也表现较好:pH值在3.12~6.98范围内,对As的累积量与理论值相符,但pH值大于7.82时,该种DGT对As(V)累积表现出抑制作用;在1~100 mM的离子强度条件下(以 NaNO_3 计),该种DGT装置对As的吸收和积累仍表现正常。但新型的Precipitated Ferrihydrite DGT装置由于Ferrihydrite颗粒的不稳定性,新型沉淀型铁膜的抗老化性能极差,其有效使用期仅为40 d左右。

基于以上研究,Panther等^[37]以 TiO_2 为吸附剂发明了一种新型Metsorb DGT装置。Metsorb DGT装置对溶液中的无论是三价还是五价As都遵循DGT的理论进行动力学的吸收累积。该种DGT装置具有较为理想的抗环境干扰性,pH值和离子强度的变化对其测定有效态As的结果无明显影响。Bennett等^[38]将Metsorb DGT装置和Slurry Ferrihydrite DGT装置应用于对比研究水环境中有效态As浓度,结果显示,Metsorb DGT装置对As离子的选择吸附性明显强于Slurry Ferrihydrite DGT装置,且Slurry Ferrihydrite DGT装置测定所得的As浓度明显低于环境中的实际值。Metsorb DGT装置对有效态As的测定性能明显优于Slurry Ferrihydrite DGT装置,但由于Metsorb DGT装置对As(III)的吸附容量明显低于Slurry Ferrihydrite DGT装置(前者仅为后者吸附容量的40%),这一特性限制了Metsorb DGT装置在As(III)占主导以及污染条件复杂的环境中的应用,加之Metsorb膜制备条件苛刻、Metsorb颗粒分布的不均匀性以及吸附介质易团聚等,Metsorb DGT装置的应用以及进一步研究受到了限制。

基于现有DGT技术制作成本高、固定膜的性能不稳定、吸附容量低、选择性差等不足,Sun等^[39]在利用Zr-oxide DGT装置测定有效态P的基础上^[40],将其应用于湖泊有效态As的测定研究。Zr-oxide DGT装置对有效态As的测定表现出令人满意的结果,该种DGT装置对As(III)和As(V)的吸附容量分别达到 $51.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 $138.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。且该种DGT装置具有理想的抗环境干扰性能,pH值和离子强度对有效态As的测定无影响。其在抗老化效应方面也表现良好,固定膜的正常使用时限可达2 a以上,远远优于Precipitated Ferrihydrite膜的38 d。但以上罗列的DGT装置所获得的浓度是对As(III)和As(V)的共同测定结果,无法单一测定生物毒性最强的As(III)或生物有效性相对较弱的As(V)浓度。而以硅胶为吸附剂所制成的DGT装置可专性吸附As(III)离子,但由于该种DGT装置固定膜的吸附性能易受环境因子和老化效应干扰,大规模野外应用成效仍需验证。

4 结 语

相对于传统的采样技术,虽然 Peeper、DET、DGT 技术可较好地评估湖泊 As 污染物的生物有效性,但由于这类方法忽视了沉积物和上覆水的交互作用,导致累积的过程中不能对目标元素直接量化,且其忽略了微生物的变化对测量的影响,所以测定过程仍需进一步优化。传统的采样技术和原位测定技术各自都具有明显的劣势,因此多种采样分析技术的联用可减小单一方法获取 As 有效态污染浓度的误差。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 第一次全国污染源普查公报[R]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 2010: 5-8.
- [2] 韩晓刚, 黄廷林. 我国突发性水污染事件统计分析[J]. 水资源保护, 2010, 26(1): 88-90. (HAN Xiaogang, HUANG Tinlin. Statistical analysis of sudden water pollution accidents[J]. Water Resources Protection, 2010, 26(1): 88-90. (in Chinese))
- [3] 宋如亚, 崔曙平. 洪泽湖水污染现状与水源地保护[J]. 中国发展, 2009, 9(4): 26-28. (SONG Ruya, CUI Shuping. The status quo of pollution and water source protection of hongze[J]. China Development, 2009, 9(4): 26-28. (in Chinese))
- [4] 邓天天, 马培, 李晗晟, 等. Fe(Ⅲ)在地下砂质含水层介质中迁移行为模拟[J]. 水资源保护, 2018, 34(3): 75-79. (DENG Tiantian, MA Pei, LI Hansheng, et al. Simulation on migration behavior of Fe(Ⅲ) in underground-sandy aquifer [J]. Water Resources Protection, 2018, 34(3): 75-79. (in Chinese))
- [5] 丁爱中, 杨双喜, 张宏达. 地下水砷污染分析[J]. 吉林大学学报(地球科学版) 2007, 32(2): 319-325. (DING Aizhong, YANG Shuangxi, ZHANG Hongda. Analysis on arsenic contamination in groundwater [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2007, 32(2): 319-325. (in Chinese))
- [6] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. Appl Geochem, 2002, 17(5): 517-528.
- [7] 郭华明, 郭琪, 贾永峰, 等. 中国不同区域高砷地下水水化学特征及形成过程[J]. 地球科学与环境学报, 2013, 35(3): 83-96. (GUO Huaming, GUO Qi, JIA Yongfeng, et al. Chemical characteristics and geochemical process of high arsenic groundwater in different regions of China[J]. Journal of Earth Science and Environment, 2013, 35(3): 83-96. (in Chinese))
- [8] MICHAEL H A. An arsenic forecast for China [J]. Science, 2013, 3411 (6148): 852-853.
- [9] PAL T, MUKHERJEE P K, SENGUPTA S. Nature of arsenic pollutants in groundwater of Bengal basin; a case study from Baruipur area West Bengal India[J]. Curr Sci, 2002, 82(5): 554-561.
- [10] BISSEN M, FRIMMEL F H. Arsenic-a review. Part 1: occurrence, toxicity, speciation, mobility[J]. Acta Hydroch Hydrob, 2003, 31(1): 9-18.
- [11] PONGRATZ R. Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil[J]. The Science of the Total Environment, 1998, 224: 113-141.
- [12] 张庆, 谭红兵, 渠涛. 西藏地热水中典型有害元素对河流水质的影响[J]. 水资源保护, 2014, 30(4): 23-29. (ZHANG Qing, TAN Hongbin, QU Tao. Impacts of typical harmful elements in geothermal water on river water quality in Tibet[J]. Water Resources Protection, 2014, 30(4): 23-29. (in Chinese))
- [13] WENZEL W W., KIRCHBAUMER N., THOMAS P, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure [J]. Anal Chim Acta, 2001, 436(2): 309-323.
- [14] AVRAMESCU M L, YUMVIHOZE E, HINTELMANN H, et al. Biogeochemical factors influencing net mercury methylation in contaminated freshwater sediments from the St Lawrence River in Cornwall, Ontario, Canada [J]. Sci Total Environ, 2011, 409(5): 968-978.
- [15] BUFFLAP S E, EALLEN H E. Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: a review [J]. Water Res, 1995, 29(1): 165-177
- [16] BORG H. Speciation of metals in water, sediment and soil systems [M]. Berlin/Heidelberg: Springer, 1987: 75-84.
- [17] HESSLEIN R H. An in-situ sampler for close interval pore water studies[J]. Limnology and Oceanography, 1976, 21(6): 912-914
- [18] RODUSHKIN I, RUTH T. Determination of trace metals in estuarine and sea-water reference materials by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. J Anal Atom Spectrom, 1997, 12: 1181-1185.
- [19] JING C Y, LIU S Q, MENG X G. Arsenic remobilization in water treatment adsorbents under reducing conditions: Part I [J]. Sci Total Environ, 2008, 389(1): 188-194.
- [20] SORIANO-DISLA J M, SPEIR W, GÓMEZ I. Evaluation of different extraction methods for the assessment of heavy metal bioavailability in various soils [J]. Water Air Soil Poll, 2010, 213(1): 471-483.
- [21] 王敬富, 陈敬安, 曾艳, 等. 微电极测量系统在湖泊沉积物-水界面生物地球化学过程研究中的应用[J]. 地球与环境, 2013(41): 65-70. (WANG Jingfu, CHEN Jingan, ZENG Yan, et al. Application of microelectrode measurement system in research on biogeochemical processes across the water-sediment interface in Hongfeng Lake [J]. Earth and Environment, 2013(41): 65-70. (in Chinese))
- [22] CHEN M, DING S, LIU L, et al. Iron-coupled inactivation of phosphorus in sediments by macrozoobenthos (chironomid larvae) bioturbation: evidences from high-resolution dynamic measurements [J]. Environ Pollut, 2015, 204: 241-247.

- [23] CHEN M, DING S, LIU L, et al. Kinetics of phosphorus release from sediments and its relationship with iron speciation influenced by the mussel (*corbicula fluminea*) bioturbation[J]. *Sci Total Environ*, 2016, 542: 833-840.
- [24] CHEN M, DING S, LIU L, et al. Fine-scale bioturbation effects of tubificid worm (*Limnodrilus hoffmeisteri*) on the lability of phosphorus in sediments[J]. *Environ Pollut*, 2016, 205: 511-515.
- [25] ANDERS S, PYL P T, HUBER W. HTSeq: a python framework to work with high-throughput sequencing data[J]. *Bioinformatics*, 2015, 31(2): 166-169.
- [26] REVSBECH N P. An oxygen microsensor with a guard cathode[J]. *Limnology and Oceanography*, 1989, 34(2): 474-478.
- [27] HULTH S, ALLER R C, ENGSTRÖM E P, et al. pH plate fluorosensor (optode) for early diagenetic studies of marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002(47): 212-220.
- [28] 王建军, 沈吉, 张路, 等. 湖泊沉积物-水界面氧气交换速率的测定及影响因素[J]. *湖泊科学*, 2009(21): 474-482. (WANG Jianjun, SHEN Ji, ZHANG Lu, et al. Spatial heterogeneity of oxygen exchange between sediment-water interface in lakes[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2009(21): 474-482. (in Chinese))
- [29] 徐洋, 陈敬安, 王敬富, 等. 氧化还原条件对红枫湖沉积物磷释放影响的微尺度分析[J]. *湖泊科学*, 2015(28): 68-74. (XU Yang, CHEN Jingan, WANG Jingfu, et al. The micro-scale investigation on the effect of redox condition on the release of the sediment phosphorus in Lake Hongfeng[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2015(28): 68-74. (in Chinese))
- [30] LEWANDOWSKI J, RÜTER K, HUPFER M. Two-dimensional small-scale variability of pore water phosphate in freshwater lakes; results from a novel dialysis sampler[J]. *Environ Sci Technol*, 2002(36): 2039-2047.
- [31] XU D, WU W, JIA F. A high-resolution dialysis technique for rapid determination of dissolved reactive phosphate and ferrous iron in pore water of sediments[J]. *Sci Total Environ*, 2012(421/422): 245-252.
- [32] HARPER M P, DAVISON W. Temporal, spatial and resolution constraints for porewater sampling devices using diffusional equilibration; dialysis and DET[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(11): 3110-3119.
- [33] DAVISON W, GRIME G W. Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimeter resolution[J]. *Nature*, 1994, 352: 323-325.
- [34] ZHANG H, DAVISON W. Localised remobilization of metals in a marine sediment[J]. *Sci Total Environ*, 2002, 296: 175-187.
- [35] PANTHER J G, TEASDALE P R, BENNETT W W, et al. Comparing dissolved reactive phosphorus measured by DGT with ferrihydrite and titanium dioxide adsorbents: Anionic interferences, adsorbent capacity and deployment time[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 698: 20-26.
- [36] LUO J, ZHANG H. Performance characteristics of diffusive gradients in thin films equipped with a binding gel layer containing precipitated ferrihydrite for measuring Arsenic (V), Selenium (VI), Vanadium (V), and Antimony (V)[J]. *Anal Chem*, 2010, 82: 8903-8909.
- [37] PANTHER J G, TEASDALE P R. Titanium dioxide-based DGT technique for in situ measurement of dissolved reactive phosphorus in fresh and marine waters[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(24): 9419-9424.
- [38] BENNETT W W, PETER R. New diffusive gradients in a thin film technique for measuring inorganic Arsenic and selenium(IV) using a titanium dioxide based adsorbent[J]. *Anal Chem*, 2010, 82: 7401-7407.
- [39] SUN Q, CHEN J, YAO Y, et al. Comparison of diffusive gradients in thin film technique with traditional methods for evaluation of zinc bioavailability in soils[J]. *Environ Monit Assess*, 2014, 186: 6553-6564.
- [40] DING S, XU D, SUN Q, et al. Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(21): 8169-8174.

(收稿日期: 2019-01-06 编辑: 彭桃英)

(上接第 94 页)

- [15] 林昕, 刘嘉熙. 南京市水资源利用效率研究[J]. *水利经济*, 2017, 35(5): 23-27. (LIN Xin, LIU Jiaxi. Utilization efficiency of water resources in Nanjing City[J]. *Journal of Economics of Water Resources*, 2017, 35(5): 23-27. (in Chinese))
- [16] 蔡涛. 基于 Mann-Kendall 方法的大凌河中上游 1956—2016 年降水变化特性分析[J]. *人民珠江*, 2018, 39(11): 83-88. (CAI Tao. Analysis of precipitation variations in the middle and upper reaches of the Dalinghe River Basin from 1956 to 2016 based on the Mann-Kendall method[J]. *Pearl River*, 2018, 39(11): 83-88. (in Chinese))
- [17] 邵晓梅, 许月卿, 严昌荣. 黄河流域降水序列变化的小波分析[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2006(4): 503-509. (SHAO Xiaomei, XU Yueqing, YAN Changrong. Wavelet analysis of rainfall variation in the Yellow River Basin[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2006(4): 503-509. (in Chinese))
- [18] 柴苑苑, 孙翔. 深圳市流域暴雨雨型及变化趋势分析[J]. *水利技术监督*, 2018, 146(6): 140-142. (CAI Yuanyuan, SUN Xiang. Analysis of rainstorm pattern and change trend in Shenzhen river basin[J]. *Technical Supervision in Water Resources*, 2018, 146(6): 140-142. (in Chinese))

(收稿日期: 2018-12-26 编辑: 王芳)