

太湖沉积物中镉的赋存形态及其与河蚬体内富集的关系*

任静华¹, 马宏瑞^{1,2**}, 王晓蓉², 耿金菊², 顾雪元²

(1: 陕西科技大学, 西安 710020)

(2: 南京大学, 南京 210093)

摘要: 通过实验室模拟的方法, 将河蚬暴露于镉(Cd)污染太湖沉积物中, 研究河蚬软体组织中 Cd 富集量及其水环境中 Cd 的分布规律. 同时采用薄膜扩散梯度技术(DGT)和 BCR 形态分析法分别测定沉积物中 Cd 的有效形态和释放规律. 以获得三种方法预测沉积物基准方法的适用性. 结果表明, 随着加标浓度增大, DGT 和 BCR 测得 Cd 浓度值增高, 上覆水中 Cd 含量增加, 河蚬体内 Cd 富集量增多. 暴露 14d 和 28d 后, DGT 及 BCR 两种方法获得的有效态浓度值与河蚬软体组织 Cd 富集均显著相关, 为沉积物质量基准预测提供参考依据.

关键词: 沉积物; 河蚬; Cd; 薄膜扩散梯度技术; BCR; 太湖

Speciation of Cd and its relationship with the bioaccumulation of *Corbicula fluminea* in the sediments of Lake Taihu

REN Jinghua¹, MA Hongrui^{1,2}, WANG Xiaorong², GENG Jinju² & GU Xueyuan²

(1: Shanxi University of Science and Technology, Xi'an 710020, P. R. China)

(2: Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China)

Abstract: A simulated experiment exposing *Corbicula fluminea* in the Cd contaminated sediment of Lake Taihu was conducted in laboratory to study the bioaccumulation of Cd in *Corbicula fluminea* and the distribution regularity of Cd in water. The speciation of Cd extracted by DGT and BCR and the releasing regularities were determined in sediments of Lake Taihu to obtain the applicability of predicting sediment quality guidelines. When the contaminated concentration increased, the concentration of Cd extracted by DGT and BCR in overlying water and accumulated in *Corbicula fluminea* increased. The results showed that the content of Cd in *Corbicula fluminea* was significantly correlated with the results measured by two methods after 14 days and 28 days exposure. It offered theoretical statistics for the prediction of sediment quality guidelines of Cd.

Keywords: Sediment; *Corbicula fluminea*; Cd; diffusive gradients in thin-films technique; BCR; Lake Taihu

沉积物质量基准值是制定沉积物质量标准, 进行沉积物质量评价、污染治理的基本依据, 目前许多国家基于不同方法制定了各类沉积物的基准值^[1]. 我国在已有沉积物背景值研究的基础上, 正在进行基准值的深入研究, 但还缺乏明确的试验方法. 建立标准的沉积物毒性测试方法是基准值研究的前提, 同时寻求更为合理、快捷的试验方法也是其发展趋势. 加标生物监测法是目前国际上建立沉积物质量基准的重要途径之一, 其中底栖生物是首选的受试生物. 薄膜扩散梯度技术(DGT)以 Fick 第一扩散定律为理论基础, 可直接预测沉积物从固相到液相的释放通量和模拟生物体吸收, 是近年来发展起来的一种新的形态分析方法, 其操作简单、灵活, 适合现场测定, 已用于评价土壤和沉积物中微量金属元素的生物有效性^[2-5]. 欧盟 BCR 形态分析法提取精度高, 稳定性和重现性好, 已广泛应用于太湖沉积物的重金属形态分析^[6-7]. 但上述三种方法同时评价沉积物中重金属污染还未见相关报道.

* 欧盟科技合作专项(0911)、国家重点基础研究发展计划项目(2008CB418203)和国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2008ZX07316-004)联合资助. 2010-08-23 收稿; 2010-10-08 收修改稿. 任静华, 女, 1986 年生, 硕士研究生; E-mail: renjinghuahua@163.com.

** 通讯作者; E-mail: mahr@sust.edu.com.

河蚬 (*Corbicula fluminea*) 是一种栖息于湖泊中常见的瓣鳃类软体动物, 因其对毒物有很高的富集系数, 是直接反映沉积物中重金属污染的理想生物种类. 本文以河蚬为受试生物, 通过镉 (Cd) 微域模拟试验探索了河蚬软体组织对沉积物中重金属的富集效应, 同时与 DGT 技术和 BCR 形态分析法进行了比较研究, 期望以加标生物监测法为基础, 寻求更有效和快捷的沉积物基准预测方法.

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试生物河蚬取自洪泽湖, 于长 3m、宽 1.2m、高 1.0m 的流动水槽中驯养, 驯养温度为 $18 - 25^{\circ}\text{C}$, pH 为 7.5 ± 0.5 , DO 保持在 5mg/L 以上, 驯养至成活率大于 95% 时开始试验. 供试底泥取自太湖四号灯标 ($31^{\circ}03'19.4''\text{N}$, $120^{\circ}08'57.5''\text{E}$) 表层 (0–5cm) 沉积物, 同时采集该点湖水, 采样时间为 2009 年 11 月, 采样后立即送回实验室, 4°C 保存, 试验开始前将沉积物混匀, 测得其含水率为 48%.

1.2 试验方法

称取沉积物样品 1000g (湿重), 放入 7L 聚乙烯塑料桶中. 试验共设置 7 个 Cd 染毒底泥浓度 (含对照). 染毒后每天对沉积物充分搅拌, 使 Cd 均匀分布, 平衡老化 60d 后, 测得 7 个底泥样中分别含 Cd 量为 0.72 ± 0.01 , 0.91 ± 0.11 , 1.62 ± 0.04 , 2.59 ± 0.15 , 11.20 ± 0.98 , 20.40 ± 0.56 , $40.60 \pm 0.52\text{mg/kg (dw)}$. 试验时, 加入 4L 湖水, 使沉积物与上覆水的质量比约为 1:4, 泥水平衡 2 周后, 选取壳长 (22 ± 2) mm, 壳高 (21 ± 2) mm 的健壮河蚬, 每个试验桶中放入 40 只, 进行 28d 的暴露试验. 试验期间每天曝气 2h, 以保证足够的溶解氧, 隔天补加蒸发的上覆水. 暴露 14d 和 28d 后, 不同处理组河蚬的存活率均在 90% 以上, 高于美国环境保护局所推荐的沉积物慢性生物测试中测试生物最低存活率标准 (80%)^[8], 采用随机取样法, 每次取 15 只, 用超纯水洗净表面进行解剖, 取其软体组织, 用生理盐水洗净, 滤纸吸干, 冷冻干燥后备测. 分别在 0、14、28d 取沉积物及上覆水进行测定分析.

1.3 样品处理与分析

(1) Cd 测定: 沉积物样品中 Cd 依 GB/T17141-1997 中 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解, AAS (Thermo Sollar M6) 测定, 以标准物质 GSS-9 和平行样品控制样品分析的准确性和精确性. 河蚬体内 Cd 测定依 GB/T5009.15-2003 中食品 Cd 消解法消解, 石墨炉 AAS (Thermo Sollar M6) 测定, 以标准物质 GSB-15 扇贝和平行样品控制样品分析准确性和精确性, 标准物质分析结果与实际值相吻合, 样品平行分析的相对误差均小于 10%. (2) DGT 试验. 试验开始时, 把 DGT 轻轻按入沉积物中 (约 1cm 深), 使窗口与沉积物表面紧密接触, 记录此时温度和时间, 24h 后取出 DGT, 同时记下温度, 用超纯水冲洗 DGT 表面, 取出固定凝胶放入 1.5ml 离心管中, 加入 1mol/L 的 HNO_3 1ml, 室温下放置 24h. 提取液稀释 4 倍后, 用 ICP-MS (ELAN9000) 测定溶液中 Cd 的浓度, 然后根据文献^[9-10]中的公式计算出 Cd 的 DGT 浓度. (3) 沉积物中 Cd 的 BCR 形态分析. 依据欧盟提出的 BCR 连续提取法^[11], 将沉积物中金属元素形态分为: 可交换态及碳酸盐结合态 (B1), Fe/Mn 氧化物结合态 (B2), 有机物及硫化物结合态 (B3) 以及残渣态 (B4), 前 3 种结合态为可提取态^[6], 提取液中 Cd 用石墨炉 AAS 测定. (4) 应用 SPSS 11.5 和 Excel 2003 进行数据处理和分析, 试验结果以 3 次测得平均值 \pm 标准差表示.

2 结果与讨论

2.1 沉积物和河蚬体内 Cd 含量

沉积物中 Cd 通过孔隙水向上覆水扩散而最终影响上覆水水质, 在沉积物和上覆水之间存在一个吸附解析的动态平衡过程. 随着沉积物中 Cd 浓度增高, 上覆水中 Cd 浓度由 0.53ng/ml 增大到 2.87ng/ml , DGT 有效态 Cd 浓度也增大了 45 倍 (表 1). 动物对非必需金属的积累策略各有不同, 大多对 Cd 没有调节能力, 在任何 Cd 浓度下都是积累 Cd, 不能排出^[12]. 本实验结果表明, 在不同浓度组中, 河蚬体内 Cd 富集量不同, Cd 浓度越高, 富集量越大, 最大值为 11.40mg/kg (dw) . 同一个浓度组随着时间的延长, 河蚬体内 Cd 含量增加, 而且暴露浓度越大增加的量也越多 (表 1).

表 1 不同介质中 Cd 浓度值
Tab. 1 Concentration of Cd in different medium

测定指标	对照组	实验组					
	CK	1	2	3	4	5	6
沉积物中总 Cd 浓度(mg/kg(dw))	0.72±0.01	0.91±0.11	1.62±0.04	2.59±0.15	11.20±0.98	20.40±0.56	40.60±0.52
上覆水中 Cd 浓度(ng/ml)	0.53±0.03	0.56±0.01	0.61±0.10	0.59±0.04	0.85±0.04	1.37±0.25	2.87±0.40
DGT 测定 Cd 浓度(ng/ml)	0.04±0.00	0.17±0.03	0.22±0.08	0.15±0.01	0.33±0.04	0.95±0.04	1.87±0.08
河蚬 14d Cd 富集量(mg/kg(dw))	2.87±0.17	2.98±0.05	3.16±0.26	3.41±0.03	5.33±0.21	7.08±1.12	9.15±0.22
河蚬 28d Cd 富集量(mg/kg(dw))	3.03±0.32	3.17±0.15	3.65±0.16	3.85±0.11	6.61±0.42	8.91±0.97	11.40±1.62

2.2 河蚬富集 Cd 量与 Cd 化学形态的关系

2.2.1 河蚬富集 Cd 量与 DGT 提取态 Cd 的关系 将暴露 14d 和 28d 河蚬体内富集 Cd 量,分别与 DGT 测定的污染沉积物中有效态 Cd 浓度进行一元线性回归分析,可以看出二者具有较好的相关性(图 1a),与多数学者研究结果相符. Marina 等^[13]使用 DGT 测定了淡水沉积物中生物可利用金属的含量,水丝蚓(*Lumbriculus variegatus*)28d 体内富集金属量与 DGT 测定沉积物中 Cd、Cu、Pb、Ni、Zn 各金属量之间相关性很好. Schintu 等^[14]在意大利撒丁岛选择了 4 个受人类活动不同影响的地区,将 DGT 与牡蛎一同放入网箱中进行一个月的富集试验,回归分析得出 DGT 测定的 Cd 浓度与牡蛎体内富集浓度之间存在相关性.

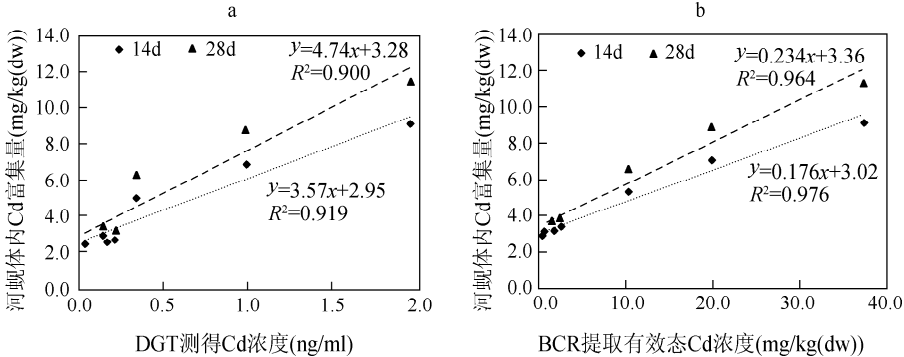


图 1 河蚬体内富集 Cd 量与 DGT 测得 Cd 浓度值(a)、BCR 提取有效态 Cd 浓度(b)之间关系
Fig. 1 Relationship between the concentration of Cd measured by DGT(a), measured by BCR(b) and bioaccumulation of Cd in the soft body of *Corbicula fluminea*

2.2.2 河蚬富集 Cd 量与 BCR 提取态 Cd 的关系 从试验开始时测得的 BCR 提取态 Cd 含量(表 2,图 2)可以看出沉积物中可交换态及碳酸盐结合态 Cd 占总量的百分数最大,达到了 50%–73%,Fe/Mn 氧化物结合态 Cd 占 12%–27%,有机物及硫化物结合态 Cd 所占的比例只有 4%–9%,对照组残渣态 Cd 占总量的 29%,随着浓度增大,所占比例减小,这主要与 Cd 本身的物理化学性质有关,在较短的时间内,外加 Cd²⁺转化为残渣态的比例相对较小,被结合的 Cd 主要存在于黏土矿物、碳酸盐沉淀及铁锰铝氧化物和氢氧化物等无机成分中,这部分结合态 Cd 容易受外界环境的影响释放至水体中,进而被生物体所吸收.

表 2 试验开始时沉积物中 Cd 各形态含量
Tab. 2 Chemical speciation content of Cd in sediment at the beginning of the experiment

Cd 形态	对照组	实验组					
	CK	1	2	3	4	5	6
B1 (mg/kg(dw))	0.36±0.02	0.53±0.03	1.00±0.01	1.85±0.02	6.54±0.12	12.90±0.47	25.20±0.55
B2 (mg/kg(dw))	0.09±0.02	0.12±0.01	0.21±0.01	0.34±0.06	2.08±0.14	5.56±0.09	10.70±0.08
B3 (mg/kg(dw))	0.07±0.01	0.04±0.00	0.10±0.00	0.18±0.01	0.58±0.03	0.99±0.20	1.48±0.24
B4 (mg/kg(dw))	0.21±0.03	0.18±0.03	0.17±0.03	0.15±0.03	0.52±0.04	0.99±0.02	3.28±0.35

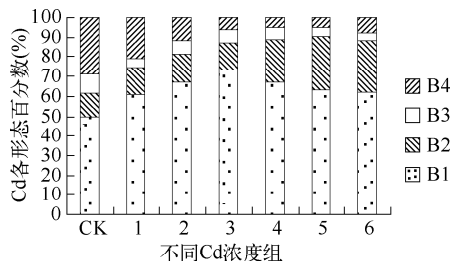


图2 沉积物中Cd各形态比例

Fig. 2 Percentages of chemical speciation of Cd in sediment

将暴露14d和28d河蚬体内富集Cd量,分别与BCR提取沉积物中有效态Cd(B1+B2+B3)浓度进行回归分析(图1b)发现,河蚬暴露于沉积物14d和28d后,其软体组织中Cd富集量与BCR提取有效态Cd浓度值之间具有很好的相关性,可以有效地预测沉积物中Cd的生物有效性。Chlopecka等^[15],Le Claire等^[16]发现,沉积物中重金属元素的可交换态、可还原态以及有机结合态与生物体中的含量有较好的相关关系。马陶武等^[17]研究得出Cd的生物积累与沉积物中前3种形态Cd含量显著相关。因此该试验结果与以往研究所得出结论相符合。

致谢:感谢江苏省洪泽湖渔业管理委员会和江苏省洪泽湖渔政监督支队一大队为试验提供河蚬。

3 参考文献

- [1] 陈云增,杨浩,张振克等.淡水沉积物环境质量基准差异分析.湖泊科学,2005,17(3):193-201.
- [2] Tian Y, Wang XY, Luo J *et al.* Evaluation of holistic approaches to predicting the concentrations of metals in field-cultivated rice. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42:7649-7654.
- [3] Webb JA, Keough MJ. Measurement of environmental trace metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): a comparison of techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44(3):222-229.
- [4] Zhang H, Davison W, Miller S *et al.* In situ high resolution measurement of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in pore waters by DGT. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59:4181-4192.
- [5] Harper MP, Davison W, Zhang H *et al.* Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(16):2757-2770.
- [6] 刘恩峰,沈吉,朱育新.重金属元素BCR提取法及在太湖沉积物研究中的应用.环境科学研究,2005,18(2):57-60.
- [7] 王海,王春霞,王子健.太湖表层沉积物中重金属的形态分析.环境化学,2002,21(5):430-435.
- [8] U. S. Environmental Protection Agency. Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates(2nd ed). Washington DC: Office of Science and Technology, 1993:1-192.
- [9] Davison W, Zhang H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 1994, 367:546-548.
- [10] Warnken KW, Zhang H, Davison W. Accuracy of the diffusive gradients in thin-films technique: Diffusive boundary layer and effective sampling area considerations. *Analytical Chemistry*, 2006, 78:3780-3787.
- [11] Ure AM, Quevauvillier Ph, Muntau H *et al.* Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51:135-151.
- [12] 韩明辅,贾树林,闫启仑等.菲律宾蛤仔对Cd加标沉积物的蓄积实验.海洋环境科学,1999,18(3):53-56.
- [13] Marina C, Alessandro G. Measuring bioavailable trace metals from freshwater sediments by diffusive gradients in thin films (DGT) in monitoring procedures for quality assessment. *Annali di Chimica*, 2006, 96.
- [14] Schintu M, Durante L, Maccioni A *et al.* Measurement of environmental trace-metal levels in Mediterranean coastal areas with transplanted mussels and DGT techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 57:832-837.
- [15] Chlopecka, Adriano DC. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil Bioavailability and chemical forms of zinc. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30:3294-3303.
- [16] Le Claire JP, Chang AC, Levesque CS. Trace metal chemistry in arid field soil amended with sewage sludge. *Soil Science Society*, 1984, 48:509-513.
- [17] 马陶武,朱程,王桂岩等.铜锈环棱螺对沉积物中重金属的生物积累及其与重金属赋存形态的关系.应用生态学报,2010,21(3):734-742.