

洞庭湖主要河口区表层沉积物与河蚶中砷的污染特征及风险评价*

李 滨¹, 王 健², 李德亮², 张 婷^{1**}

(1: 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(2: 湖南农业大学动物科学技术学院, 长沙 410128)

摘 要: 水体砷污染及其健康危害已成为一个备受关注的环境问题. 本研究通过测定洞庭湖主要河口区表层沉积物砷含量、河蚶砷及砷形态(亚砷酸盐 As(III)、砷酸盐 As(V)、甲基砷酸 MMA、二甲基砷酸 DMA 和砷甜菜碱 AsB)含量,对表层沉积物砷的潜在生态风险和河蚶食用健康风险进行评价. 结果表明,洞庭湖主要河口区表层沉积物砷含量在 11.47~61.20 mg/kg 之间,其水平分布规律表现为:南洞庭湖>东洞庭湖>西洞庭湖. 河蚶砷含量范围为 6.36~11.15 mg/kg,各砷形态含量排序为:AsB > As(V) > DMA > As(III) > MMA,各样地间不存在显著性差异. 应用潜在生态风险指数法对表层沉积物中砷的潜在生态风险进行评价,各样地的潜在生态风险指数均值为 23.09,潜在生态风险程度属于轻微级别. 同时,利用致癌风险指数(CR)和危熵系数(HQ)评价经河蚶摄入无机砷给人体带来的潜在健康风险. 洞庭湖主要河口区河蚶中无机砷的致癌风险 CR_{iAs} 值达到了 $1.36 \times 10^{-3} \sim 3.43 \times 10^{-3}$ (平均值为 2.24×10^{-3}),均显著超过 USEPA 推荐的可接受风险水平上限值(1×10^{-4}),其危熵系数 HQ_{iAs} 值达到 3.01~7.61 (平均值为 4.98,约为标准值的 5 倍),说明长期食用当地河蚶具有较高的致癌和非致癌健康风险. 本研究结果对于了解洞庭湖沉积物和底栖动物的砷污染现状和风险水平具有重要意义,为该流域的砷污染控制及治理提供科学依据.

关键词: 砷污染;砷形态;潜在生态风险;致癌风险指数;危熵系数;健康风险;洞庭湖

Characteristics and risk assessment of arsenic contamination from surface sediments and clams (*Corbicula fluminea*) in the main estuaries of Lake Dongting

LI Bin¹, WANG Jian², LI Deliang² & ZHANG Ting^{1**}

(1: College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P.R.China)

(2: College of Animal Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, P.R.China)

Abstract: Arsenic contamination in water bodies and associated health hazards has become an important environmental issue. In this study, the total arsenic concentrations in surface sediments as well as clams and the arsenic species (arsenite (As(III)), arsenate (As(V)), monomethylarsenate (MMA), dimethylarsinate (DMA) and arsenobetaine (AsB)) in clams from the main estuaries of Lake Dongting were investigated. Meanwhile, both the potential ecological risk of arsenic in surface sediments and the health risk of eating clams were assessed. The results showed that the total arsenic concentrations in surface sediments were 11.47–61.20 mg/kg, and the horizontal distribution pattern of arsenic was as follows: South Lake Dongting > East Lake Dongting > West Lake Dongting. The total arsenic concentrations in clams were 6.36–11.15 mg/kg, and no significant difference was found among sampling sites. The arsenic species distribution in the clams was AsB > As(V) > DMA > As(III) > MMA. The Hakanson potential ecological risk index (E_r) was applied for assessing the extent of potential ecological risk of arsenic in surface sediments. The average of E_r was 23.09, indicating that the potential ecological risk of arsenic in surface sediments belonged to low level. Meanwhile, both the carcinogenic risk (CR) and hazard quotient (HQ) were used to assess the potential health risks of human dietary exposure to inorganic arsenic (iAs) through clam. The CR_{iAs} values reached $1.36 \times 10^{-3} \sim 3.43 \times 10^{-3}$, and the mean value was $2.24 \times$

* 湖南省教育厅重点项目(17A099)、国家公益性行业(农业)科研专项经费项目(201503108)和国家自然科学基金项目(31772832)联合资助. 2018-07-29 收稿;2018-09-29 收修改稿. 李滨(1995~),男,硕士研究生;E-mail: libin950322@126.com.

** 通信作者;E-mail: zhangting@csu.edu.cn.

10^{-3} , of which all exceeded the upper limit of USEPA's acceptable risk range (1×10^{-4}). The HQ_{iAs} values also reached 3.01–7.61, and the average of HQ_{iAs} was 4.98, which was 5 times of standard value. It was suggested that long-term intake of native clam from the main estuaries of Lake Dongting was associated with increased both carcinogenic and non-carcinogenic health risk. The results of this study are of great significance for understanding the status and risk level of arsenic contamination from surface sediments and benthos in the main estuaries of Lake Dongting, and provide scientific basis for the control and treatment of arsenic contamination in this basin.

Keywords: Arsenic contamination; arsenic species; potential ecological risk; carcinogenic risk index; hazard quotient; health risk; Lake Dongting

砷(As)是一种自然环境中广泛分布且与人类健康密切相关的有毒类金属元素,其在地壳中的含量为1.5~3.0 mg/kg^[1]. 存在于地壳中的As本不会对人类及其生存环境造成威胁,但由于人类对As和含As金属的开采、冶炼及其在杀虫剂、除草剂、颜料、原药等方面的运用,使得As大量释放到自然环境中. As及其化合物一般可通过水、大气和食物等途径进入人体,长期饮用As超标水或食用高As食物会导致As在人体的肝、肾、肺、骨骼、毛发、指甲等多个部位内累积,从而引起慢性As中毒甚至癌变^[2]. As的毒性与其化学形态相关,不同价态、形态的As毒性差别很大. 其中,无机砷毒性最大,一般亚砷酸盐(As(III))的毒性又大于砷酸盐(As(V));有机砷甲基砷酸(MMA)、二甲基砷酸(DMA)毒性较弱,而砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)几乎无毒性^[3]. 因此,砷形态分析对食用食物中As的健康风险评价具有重要的现实意义.

近年来,国内外研究人员通过反复抽样研究,比较了不同食物种类以及个体日常饮食中无机砷和有机砷的含量,发现人们日常饮食中大多含有As,其中约90%来自水产品^[4]. 水产品,特别是鱼、虾、贝类等,是人类摄取动物性蛋白的重要来源之一,其食用安全性也越来越受到关注. 随着砷形态分离分析技术的不断完善,水产品中砷形态的分布规律已有深入研究. Jia等^[5]从湘江鱼样中检测出As(III)、As(V)、MMA、DMA、AsB和AsC 6种砷形态,AsB为大多数鱼样中含有的主要砷形态. 相似的结果也发现于海产品中,研究发现,贝类、海藻、鱼类中砷化合物主要包括As(III)、As(V)、MMA、DMA、AsB、砷糖(AsS)、砷脂(AsL)和AsC等,其中AsB占比最大(约为80%~90%)^[6]. 但与海水贝类相比,国内对淡水贝类中砷形态分析的报道较少. 淡水贝类营穴居生活,其栖息活动和分布受沉积作用的影响较大^[7]. 与有机物不同,重金属元素进入水体后一般都沉积于底泥中^[8],长期累积会导致沉积物中重金属含量比上覆水中的高出几倍至几十倍^[9]. 因此,结合表层沉积物重金属的污染特征,研究淡水贝类中的砷形态分布规律十分必要.

洞庭湖是我国第二大淡水湖,位于湖南省东北部,南纳湘江、资水、沅江和澧水,北与长江相连. 由于洞庭湖平原湖泊群上游采矿、冶金、制酸等工业较多,重金属污染问题一直是科研工作者关注的重点^[10],其研究对象主要涉及水和沉积物,有关底栖动物的研究相对较少. 祝云龙等^[11]发现大通湖和东洞庭湖的螺肉中As含量(341.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$)高于虾和鱼体内的As含量(61.56和17.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$),说明底栖软体动物对As有很强的富集能力. 河蚬(*Corbicula fluminea*),俗称蚬、黄蚬,是洞庭湖底栖双壳类软体动物的优势种,尤其在南洞庭湖最为丰富^[12]. 河蚬也是一种滤食性动物,对重金属有很强的富集能力,常被用作重金属污染环境监测的有效指示生物^[13]. 有研究表明,河蚬体内富集的大部分重金属都集中在肉质部中^[14]. 同时,河蚬因其丰富的营养和药用价值被民众广泛利用^[15]. 若长期食用含有重金属的河蚬,容易在体内累积,危害健康. 本文以洞庭湖主要河口区表层为研究区域,通过分析不同采样点的沉积物和河蚬中的砷含量以及河蚬中的砷形态,探讨洞庭湖主要河口区表层沉积物和河蚬中砷的污染特征,并评价长期食用当地河蚬的健康风险.

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

根据前期对洞庭湖入、出湖径流的初步评估,于2017年12月在沅江、澧水、湘江的入湖口和注入长江的出湖口选取9个具有代表性的采样点(图1). 在各采样点分别按照标准方法采集表层沉积物样品3次混匀,使用1/16 m²彼得森采泥器采集河蚬样品3次. 将采集到的沉积物和河蚬样品分别装入洁净的聚乙烯自封袋中,排干袋中空气,现场密封冷藏,回实验室后冷冻于-20℃冰箱待前处理.

沉积物样品经自然风干1周后挑出石子,研磨过100目尼龙筛(0.15 mm),装入洁净的聚乙烯自封袋,

放入干燥器中保存备用. 对于河蚬样品, 去壳取内脏团和肌肉组织, 用超纯水冲洗干净. 每个采样点随机选取 10 个河蚬样品合并匀浆称重, 冷冻干燥 48 h 后, 用玛瑙研钵研磨至细粉状, 装入洁净的聚乙烯自封袋, -20°C 下保存备用.

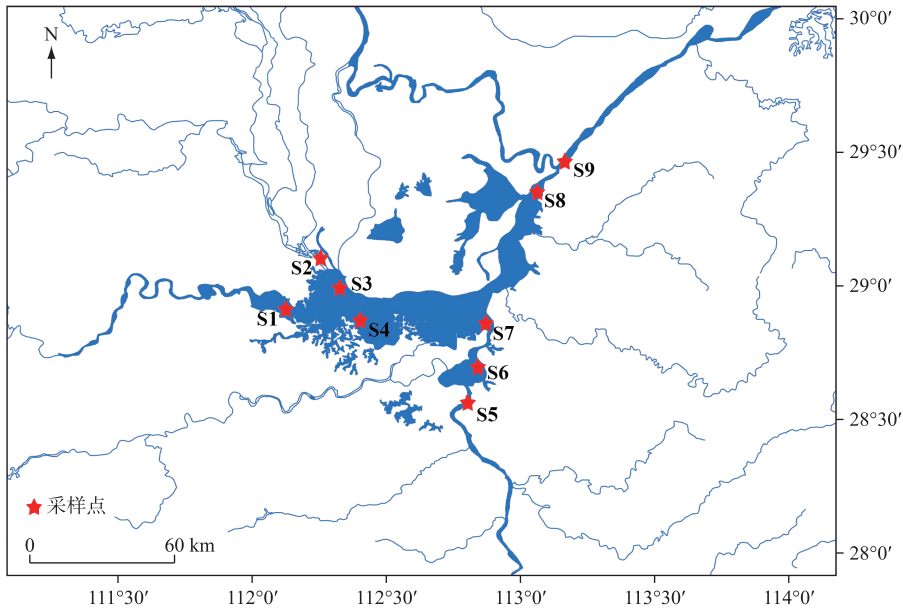


图 1 洞庭湖主要河口区采样点分布

Fig.1 Location of sampling sites in the main estuaries of Lake Dongting

1.2 样品消解与总砷含量测定

沉积物样品消解参照 USEPA Method 3051A 进行^[16]: 准确称量 0.200 g 经研磨且过 100 目筛的干沉积物样品, 置于聚四氟乙烯 (PTFE) 消解罐中, 加入 9 ml HNO_3 和 3 ml HCl , 混合均匀. 再将消解罐放入微波消解仪 (MDS-6G, 上海新仪微波化学科技有限公司) 中, 按下列步骤进行消解: 15 min 由室温升温至 120°C , 15 min 由 120°C 升温至 190°C , 190°C 保温 30 min. 待消解液冷却至室温, 将其转移至 50 ml 比色管中, 并用超纯水定容. 最后, 用 $0.22\ \mu\text{m}$ 醋酸纤维素膜过滤收集两次, 滤液保存于 4°C 待分析.

河蚬样品消解方法为^[17]: 准确称取 0.100 g 经冻干研磨细碎的河蚬样品, 置于 PTFE 消解罐中, 与 8 ml HNO_3 和 2 ml H_2O_2 混合均匀. 再将消解罐放入微波消解仪中, 按照以下步骤进行消解: 15 min 由室温升温至 120°C , 15 min 由 120°C 升温至 180°C , 180°C 保温 90 min. 待消解液冷却至室温, 将其转移至 25 ml 比色管中, 超纯水定容, 再经 $0.22\ \mu\text{m}$ 醋酸纤维素膜过滤收集两次, 滤液于 4°C 保存待分析.

沉积物样品总砷含量使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定, 而河蚬样品的总砷含量则通过电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 进行定量分析. 此外, 在样品消解过程中, 分别制备空白样品和标准物质样品: 通过空白对照来抵消由于试剂中的杂质干扰等因素造成的系统误差; 使用 GBW07442-土壤形态成分分析标准物质和 GBW10024-扇贝-生物成分分析标准物质对分析方法进行质量控制, 以确保方法的准确度和精密度. 沉积物和河蚬样品的消解效率均保持在 89% ~ 112% 之间.

1.3 河蚬砷形态萃取与分析

准确称取 0.100 g 经冻干研磨细碎的河蚬样品, 放入 PTFE 消解罐中, 与 12 ml 萃取剂 (1% HNO_3) 混合均匀, 并将消解罐置于微波消解仪中, 100°C 萃取 90 min. 待萃取液冷却至室温, 将其转移至 50 ml 离心管中, 8000 转/min 离心 15 min, 收集上清液, 超纯水定容至 25 ml, 再经 $0.22\ \mu\text{m}$ 醋酸纤维素膜过滤, 收集滤液放置于 4°C 下保存^[18]. 河蚬样品的砷形态分析采用高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用 (HPLC-ICP-MS) 技术进行. 同时制备空白样品和 GBW10024-扇贝-生物成分分析标准物质样品, 严格按照待测样品的全部分

析程序测定, GBW10024 标准物质样品的萃取效率保持在 76%~91%.

1.4 表层沉积物砷的生态风险评价

采用 Hakanson 潜在生态风险指数法对洞庭湖主要河口区表层沉积物中砷的潜在生态风险进行评价, 计算公式为:

$$E_r = T_r \cdot C_f \quad (1)$$

$$C_f = C/C_n \quad (2)$$

式中, E_r 为砷的潜在生态风险指数; T_r 为砷的毒性响应参数; C_f 为砷的污染系数; C 为砷的实测值, mg/kg; C_n 为砷的背景值, mg/kg. E_r 值越大, 说明砷的潜在生态危害越高; $E_r < 40$ 为轻微级别; $40 \leq E_r < 80$ 为中等级别; $80 \leq E_r < 160$ 为强级别; $160 \leq E_r < 320$ 为很强级别; $E_r \geq 320$ 为极强级别. 为清晰地判断出各采样点砷的潜在生态风险, 本研究选取洞庭湖水系沉积物 As 的背景值 12.9 mg/kg^[19] 作为 C_n 取值, 另参考相关文献, T_r 取值 $10^{[20-21]}$.

1.5 河蚬食用健康风险评价

由于长期食用受重金属污染的食物会严重影响人体健康, 故常用健康风险评价模型来评估受试群体未来发生某种特定疾病的可能性. 在健康风险评价模型中, 假定人体摄入重金属的剂量等于吸收量, 通过模型估算重金属对人体产生不良影响的概率, 以表征污染物对人体健康的损害. 无机砷 (iAs) 每日摄入量 (EDI) 的计算公式为:

$$EDI_{iAs} = (C_{iAs} \cdot M_{CD}) / BW_{av} \quad (3)$$

式中, EDI_{iAs} 为 iAs 的估算每日摄入量, $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; C_{iAs} 为河蚬中 iAs 的实测浓度, mg/kg; M_{CD} 为居民每日平均河蚬摄入量, kg/d; BW_{av} 为居民平均体重, kg. 进而, 通过计算致癌风险指数 (CR) 和危熵系数 (HQ) 对洞庭湖主要河口区表层河蚬食用健康风险进行评价^[22]. CR 和 HQ 是参照中国居民膳食结构与营养状况调查, 按照化学污染物膳食暴露量及每日耐受摄入量的计算方法, 计算贝类产品中重金属元素的膳食暴露量, 并与 FAO/WHO 食品添加剂联合专家委员会 (JECFA) 推荐的重金属元素耐受摄入量进行比较, 评价贝类产品中重金属元素的膳食暴露量是否处于安全范围内. 在本研究中, 经河蚬摄入 iAs 给人体带来的潜在致癌风险的计算公式为:

$$CR_{iAs} = EDI_{iAs} \cdot SF \quad (4)$$

式中, CR_{iAs} 表示摄入过量 iAs 造成的致癌风险概率, SF 表示砷致癌风险斜率因子, $(\text{kg} \cdot \text{d})/\mu\text{g}$. 食用河蚬途径的非致癌健康风险评价模型为:

$$HQ_{iAs} = EDI_{iAs} / RfD \quad (5)$$

式中, HQ_{iAs} 表征 iAs 的非致癌风险; RfD 为砷经口毒性参考剂量, $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$. 当 $HQ_{iAs} < 1$ 时, 认为风险较小或可以忽略; 当 $HQ_{iAs} \geq 1$ 时, 认为存在非致癌风险^[23]. 为评价洞庭湖区居民长期食用当地河蚬的无机砷致癌和非致癌风险, 拟定居民的平均体重为 58.7 kg, 其每日平均河蚬摄入量为 0.06 g/d^[5]. 另参考相关文献, SF 取值 $1.5 \times 10^{-3} (\text{kg} \cdot \text{d})/\mu\text{g}$, RfD 取值 $0.3 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ ^[24].

1.6 数据处理

所得试验数据采用 SPSS 22.0 软件 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) 进行统计分析. 用单因素方差分析 (ANOVA) 和邓肯氏新复极差法 (Duncan's multiple range test, DMRT) 检验不同采样点间样品总砷含量的差异显著性; 用 Pearson 相关分析考察河蚬样品中总砷含量、无机砷含量和各砷形态之间的相关显著性. $P < 0.05$, 表示统计结果达到显著性水平. 试验结果用平均值 \pm 标准差表示, 并用 Origin 9.0 软件 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA) 绘制数据图.

2 结果与讨论

2.1 洞庭湖主要河口区表层沉积物中砷的污染特征

2.1.1 表层沉积物中砷的水平分布 洞庭湖主要河口区表层沉积物中 As 含量介于 11.47~61.20 mg/kg 之间, 平均值为 29.78 ± 17.00 mg/kg, 变异系数为 57.07%. 不同采样点间沉积物中 As 含量存在显著性差异 (图 2): S6 (湘阴县楠竹山) 和 S5 (湘阴县湘江大桥) 采样点沉积物中 As 含量分别为 59.54 ± 1.22 和 58.48 ± 0.46

mg/kg,显著高于其他采样点($P<0.05$);S7(湘阴县营田)、S4(沅江市白沙大桥)和S8(岳阳市洞庭湖大桥)采样点沉积物中As含量分别为 30.79 ± 0.44 、 26.19 ± 0.52 和 26.56 ± 1.84 mg/kg,也超过了我国《农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018)的砷污染(水田)风险筛选值25 mg/kg($6.5<pH\leq 7.5$);S1(汉寿县岩汪湖)、S2(益阳市茅草街大桥)和S3(益阳市朱雀咀)采样点沉积物中As含量均低于20 mg/kg,而S9(岳阳市城陵矶)采样点则介于20~25 mg/kg之间.由此可见,洞庭湖主要河口区表层沉积物中As的水平分布规律为:南洞庭湖>东洞庭湖>西洞庭湖,这与张光贵^[25]和祝云龙等^[26]的研究结果一致.众所周知,洞庭湖是长江流域重要的吞吐调蓄性湖泊,汇合了湘江、资水、沅江和澧水4条河流.然而,河流上游沿途金属矿产区分布广泛,湖周造纸、船舶和化工企业众多,导致大量重金属被携带入湖^[27].重金属难以降解,在沉积物中容易积累,表现出较明显的分布规律,能够反映自然与人类活动对湖泊的影响^[28].相关研究结果表明,洞庭湖表层沉积物中的As主要与工矿业采冶有关^[25].西洞庭湖位于洞庭湖的西南部分,是3个湖区中面积最小的湖区^[29],也是传统农业生产区,受工矿业影响相对较小.东洞庭湖位于岳阳市境内,工农业发达,其沉积物中的重金属含量也相对较高.万群等^[30]还认为,东洞庭湖沉积物中的As含量与人类活动中的生活污水排放和农业生产关系密切.湘江是湖南省境内最大河流,流经永州、衡阳、株洲、湘潭、长沙,于湘阴县汇入南洞庭湖.湘江流域是湖南省的主要经济带,全省矿产开采、金属冶炼、化工、建材、轻工、纺织、食品加工和机械等行业大多分布在此区域.湘江也是我国重金属污染严重的河流之一,全省5大重金属污染区有4个分布在湘江流域^[31].南洞庭湖沉积物中As含量偏高可能也与工矿企业排污有关.因此,洞庭湖流域的As污染防控应以入湖河流为主,尤其以湘江为重点.

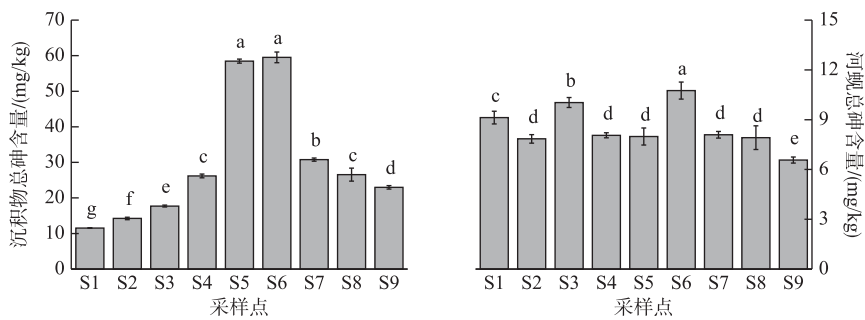


图2 洞庭湖主要河口区表层沉积物和河蚬的总砷含量

Fig.2 Total arsenic content of surface sediments and clams in the main estuaries of Lake Dongting

2.1.2 表层沉积物中砷污染生态风险评价 洞庭湖主要河口区表层沉积物中砷的潜在生态风险评价结果如表1所示.总体而言,各采样点砷的 E_r 平均值为23.09,小于40,说明洞庭湖主要河口区表层沉积物砷的潜在生态风险程度属于轻微级别.但与国家规定的风险筛选值相比,沉积物的As含量平均值超出标准约19%,说明可能存在土壤污染风险,应加强土壤环境监测和底栖水产品协调监测.具体而言,处于湘江入湖口的S5和S6采样点的 E_r 值介于40~80之间,属于中等级别;其余采样点的 E_r 值均小于40,为轻微级别.

2.2 洞庭湖主要河口区河蚬对砷的累积、分布及风险评价

2.2.1 河蚬对砷的累积特征 洞庭湖主要河口区河蚬中As含量在6.36~11.15 mg/kg之间(图2),均值为 8.49 ± 1.27 mg/kg,变异系数为14.93%.与沉积物相比,河蚬As含量的变异系数较小,说明河蚬对As的累积受外界干扰

表1 洞庭湖主要河口区表层沉积物中砷的潜在生态风险

Tab.1 Potential ecological risk of arsenic in surface sediments of the main estuaries of Lake Dongting

采样点	潜在生态风险指数	潜在生态风险
S1	8.94	轻微
S2	11.05	轻微
S3	13.74	轻微
S4	20.30	轻微
S5	45.33	中等
S6	46.15	中等
S7	23.87	轻微
S8	20.59	轻微
S9	17.82	轻微
平均值	23.09	轻微

和环境变化影响较小. S6 采样点处河蚬 As 含量显著高于其他各采样点 ($P < 0.05$), 这与沉积物 As 含量的结果相似. S3 采样点次之 ($10.03 \pm 0.30 \text{ mg/kg}$), S1 采样点位居第 3 ($9.13 \pm 0.83 \text{ mg/kg}$), 而 S9 采样点最低 ($6.57 \pm 0.18 \text{ mg/kg}$). 其余各采样点的河蚬 As 含量介于 S1 与 S9 之间, 且各采样点间不存在差异显著性 ($P > 0.05$). 值得关注的是, S5 与 S6 采样点的沉积物 As 含量不存在显著性差异, 但其河蚬 As 含量显著低于 S6, 说明河蚬中的 As 含量与其栖息地的砷含量并无直接相关. Taylor 等^[32]也报道了相似的研究结果, 河蚬中的金属浓度与沉积物的均无显著正相关关系. 这可能与底栖动物富集重金属的能力受各种生物因子和非生物因子的直接或间接影响^[27]有关.

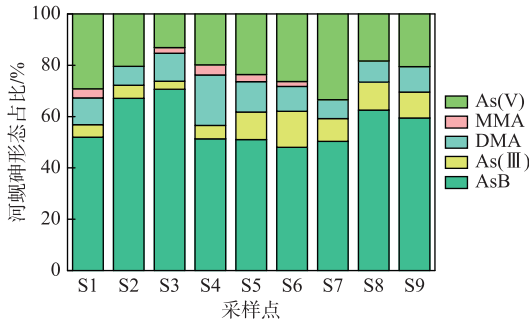


图 3 河蚬中砷形态分布

Fig.3 Distribution of arsenic species in clam

2.2.2 河蚬砷形态的分布规律 砷的毒性很大程度上取决于它存在的化学形态. 为更准确地了解洞庭湖河蚬的食用健康风险, 本研究分析了洞庭湖主要河口区河蚬中 As 的 5 种形态分布. 由图 3 可以看出, 无毒性的 AsB 在各采样点的河蚬中占比最大 (48.03% ~ 70.64%), 其含量范围为 1.87 ~ 3.82 mg/kg, 均值为 $2.64 \pm 0.54 \text{ mg/kg}$; 低毒的 DMA 占比在 7.34% ~ 19.66% 之间, 其含量为 0.46 ~ 0.99 mg/kg, 均值为 $0.51 \pm 0.22 \text{ mg/kg}$; 低毒的 MMA 在 S2、S7、S8 和 S9 采样点的河蚬样品中均未检出, 已检出的含量范围为 0.10 ~ 0.22 mg/kg, 均值为 $0.09 \pm 0.09 \text{ mg/kg}$; 对于高毒的 As(III) 和 As(V), As(V) 在各采样点的占比 (13.09% ~ 33.42%) 均高于 As(III)

(3.16% ~ 14.03%), As(V) 含量为 0.65 ~ 1.83 mg/kg (均值为 $1.08 \pm 0.40 \text{ mg/kg}$), As(III) 含量为 0.17 ~ 0.77 mg/kg (均值为 $0.38 \pm 0.18 \text{ mg/kg}$), 即 iAs 含量为 0.88 ~ 2.23 mg/kg (占比为 16.25% ~ 40.38%). 综上所述, 洞庭湖主要河口区河蚬中 5 种砷形态的浓度排序为: AsB > As(V) > DMA > As(III) > MMA. AsB 为河蚬样品中被检出的主要砷形态, 这与之前海水贝类的研究结果一致. 据推测, 由于 AsB 与甘氨酸甜菜的分子结构相似, AsB 可能具有调节海洋生物新陈代谢的功能^[33]. Zhang 等^[34]对海洋牡蛎的研究中也指出, AsB 生物毒性很小, 是作为砷排出体外最后一步的转化物质. 遗憾的是, AsB 在淡水水生生物中的代谢功能仍不清楚. 但是, 无论是海洋生物还是淡水生物, iAs 的主要来源都是环境. 各采样点河蚬样品的砷转化程度迥异, 或许与环境中 iAs 浓度、浮游生物的富砷能力、河蚬个体差异等因素有关.

为进一步探讨河蚬体内各砷形态间的相互转化关系, 本研究考察了 As(III)、As(V)、MMA、DMA、AsB 以及 iAs 含量与总砷 (tAs) 含量的相关显著性. 由表 2 可见, 河蚬体内 tAs 含量与 As(V)、MMA、AsB 以及 iAs 含量呈显著正相关, 尤其与 AsB 含量的相关性最高 ($P < 0.01$), 表明上述 3 种砷形态可随 tAs 的增加而增加. 据报道, 水环境中砷元素主要以 As(V) 形式存在, 由于 As(V) 与磷元素具有相似的化学形式, As(V)

表 2 河蚬中各砷形态、无机砷含量与总砷含量之间的 Pearson 相关矩阵 ($n = 27$)

Tab.2 Pearson correlation matrix among each arsenic species, iAs and tAs contents in the clam ($n = 27$)

	As(III)	As(V)	iAs	MMA	DMA	AsB	tAs
As(III)	1						
As(V)	0.420*	1					
iAs	0.693**	0.945**	1				
MMA	0.091	0.507**	0.435*	1			
DMA	0.038	0.231	0.197	0.831**	1		
AsB	-0.215	0.100	0.002	0.563**	0.372	1	
tAs	0.287	0.413*	0.431*	0.396*	0.267	0.646**	1

* 表示 $P < 0.05$; ** 表示 $P < 0.01$.

可通过磷酸盐通道被水生生物吸收^[35],并在生物体内被还原为 As(III). 杨芬等^[36]和陈丽竹^[37]也认为,生物体从外界摄入的砷形态主要为 As(V),经氧化、还原和甲基化作用对摄入的 As(V)进行代谢,其主要过程为 As(V)→As(III)→MMA→DMA→AsB. 其中,MMA 是无机砷甲基化过程中的中间产物,可较快地转化为其他化学形态^[38]. 在本研究中,河蚬体内 As(III)与 As(V)存在显著正相关关系($P<0.05$),可能与上述转化机制有关. 由于有机砷的毒性较无机砷小,生物体可通过将体内的 iAs 甲基化形成 MMA 和 DMA,从而减少砷对机体的毒害作用. 由表 2 还可以看出,MMA 含量与 As(V)含量之间呈显著正相关($P<0.01$),说明河蚬体内的 MMA 主要由 As(V)转化而来. 此外,MMA 含量与 DMA 和 AsB 含量也分别呈显著正相关($P<0.01$),表明河蚬体内的 MMA 可进一步甲基化转化为 DMA 或 AsB,此结果与上述 As(V)代谢过程的结论一致. Jia 等也曾曾在湘江鱼体内发现,DMA 可促进 MMA 的甲基化,并影响 MMA 在淡水鱼肉组织中的含量变化^[5].

2.2.3 洞庭湖主要河口区河蚬食用健康风险评价 根据致癌风险指数(CR)和危熵系数(HQ)的计算公式,评价洞庭湖主要河口区河蚬的食用健康风险. 根据各采样点河蚬的 iAs 实测含量,计算得到的 iAs 每日摄入量(EDI_{iAs})在 0.90~2.28 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 之间,平均值为 1.49 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ (表 3). 其中,S1 和 S6 两处河蚬样品的 EDI_{iAs} 略高于 WHO 暂定的每日耐受摄入量 PTDI(2.14 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$)^[39]. 由此可见,洞庭湖区居民仅通过每日食用河蚬即可达到 96.85 $\mu\text{g}/\text{d}$ 的 iAs 摄入量,远高于美国(58.1 $\mu\text{g}/\text{d}$)和加拿大(59.2 $\mu\text{g}/\text{d}$). 李筱薇等^[40]的研究也证实了由于膳食结构的不同导致我国总砷摄入量远高于欧美各国. 进而,基于 EDI_{iAs} 的数值,采用 CR_{iAs} 来评价经河蚬摄入 iAs 给人体带来的潜在致癌风险. Cao 等认为,iAs 的成人致癌风险 CR 值的可接受范围在 $1\times 10^{-6}\sim 1\times 10^{-4}$ 之间^[41]. 但由表 3 可知,食用洞庭湖河蚬的成人致癌风险 CR_{iAs} 值在 $1.36\times 10^{-3}\sim 3.43\times 10^{-3}$ 区间内波动,是可接受风险值上限的 13~34 倍,表明长期食用来自洞庭湖主要河口区的河蚬可能具有较高的致癌风险. 另一方面,长期食用该河蚬造成的非致癌风险用 HQ_{iAs} 进行评价. 本研究中,计算所得的 HQ_{iAs} 值在 3.01~7.61 之间,均值为 4.98,均远大于 1,说明长期食用洞庭湖主要河口区河蚬可能会对当地居民造成较高的非致癌风险.

3 结论

- 1)洞庭湖主要河口区表层沉积物中 As 的水平分布具有明显的地域性,湘江入湖口(S5 和 S6 采样点)表层沉积物中 As 含量最高,远超过砷污染(水田)风险筛选值.
- 2)潜在生态风险评价表明,湘江入湖口(S5 和 S6 采样点)面临“中等”生态风险,但整个研究区属“轻微”生态风险.
- 3)洞庭湖主要河口区河蚬中 As 含量的变异系数较小,仅湘江入湖口(S6 采样点)处 As 含量显著高于其他各处. 河蚬中的 As 主要是有机形态,其中 AsB 含量占比最大(48.03%~70.64%),而高毒的无机形态 As(V)含量高于 As(III). 各砷形态、无机砷含量与总砷含量之间的相关分析表明,总砷含量与 As(V)、MMA、AsB 以及无机砷含量呈显著正相关,尤其与 AsB 含量的相关性最强($P<0.01$).
- 4)食用健康风险评价表明,长期食用来自洞庭湖主要河口区的河蚬可能具有较高的致癌和非致癌风险.

4 参考文献

- [1] Bothe JV, Brown PW. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environmental Science and Technology*,

表 3 洞庭湖主要河口区河蚬食用健康风险
Tab.3 Potential health risks of eating the clam
from the main estuaries of Lake Dongting

采样点	$EDI_{iAs}/$ ($\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$)	CR_{iAs}	HQ_{iAs}
S1	2.18	3.27×10^{-3}	7.26
S2	0.91	1.36×10^{-3}	3.02
S3	0.90	1.36×10^{-3}	3.01
S4	1.28	1.92×10^{-3}	4.27
S5	1.85	2.77×10^{-3}	6.15
S6	2.28	3.43×10^{-3}	7.61
S7	1.83	2.74×10^{-3}	6.10
S8	1.21	1.82×10^{-3}	4.03
S9	1.00	1.49×10^{-3}	3.32
平均值	1.49	2.24×10^{-3}	4.98

- 1999, **33**(21): 3806-3811. DOI: 10.1021/es980998m.
- [2] Mandal BK, Suzuki KT. Arsenic round the world; a review. *Talanta*, 2002, **58**(1): 201-235. DOI: 10.1016/S0039-9140(02)00268-0.
- [3] Ma L, Wang L, Jia Y *et al.* Accumulation, translocation and conversion of six arsenic species in rice plants grown near a mine impacted city. *Chemosphere*, 2017, **183**: 44-52. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.05.089.
- [4] Shang DR, Zhao YF, Guo YY *et al.* Safety evaluation of arsenic and arsenic compounds in food. *Chinese Fishery Quality and Standard*, 2012, **2**(4): 21-32. [尚德荣, 赵艳芳, 郭莹莹等. 食品中砷及砷化合物的食用安全性评价. 中国渔业质量与标准, 2012, **2**(4): 21-32.]
- [5] Jia Y, Wang L, Li S *et al.* Species-specific bioaccumulation and correlated health risk of arsenic compounds in freshwater fish from a typical mine-impacted river. *Science of the Total Environment*, 2018, **625**: 600-607. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.328.
- [6] Rahman MA, Hasegawa H, Lim RP. Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain. *Environmental Research*, 2012, **116**: 118-135. DOI: 10.1016/j.envres.2012.03.014.
- [7] Liu M, Xiong BX. Ecological characteristics of *Corbicula fluminea* and its effect on the heavy metals accumulation. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2008, **36**(1): 221-224. [刘敏, 熊邦喜. 河蚬的生态习性及其重金属的富集作用. 安徽农业科学, 2008, **36**(1): 221-224.]
- [8] Fan CX, Zhu YX, Ji ZJ *et al.* Characteristics of the pollution of heavy metals in the sediments of Yilihe River, Taihu Basin. *J Lake Sci*, 2002, **14**(3): 235-241. DOI: 10.18307/2002.0307. [范成新, 朱育新, 吉志军等. 太湖宜溧河水系沉积物地重金属污染特征. 湖泊科学, 2002, **14**(3): 235-241.]
- [9] Chen JS, Wang FY, Song JJ *et al.* Relation of geochemical and surface properties to heavy metal concentrations of sediments from Eastern Chinese rivers. *Environmental Chemistry*, 1996, **15**(1): 8-14. [陈静生, 王飞越, 宋吉杰等. 中国东部河流沉积物中重金属含量与沉积物主要性质的关系. 环境化学, 1996, **15**(1): 8-14.]
- [10] Zhang YB, Xu YS, Chu ZS *et al.* Characteristics and evaluation of As pollution in the sediments of medium-small scale lakes in Lake Dongting Plain. *J Lake Sci*, 2011, **23**(5): 695-700. DOI: 10.18307/2011.0505. [张玉宝, 徐颖, 储昭升等. 洞庭湖平原中小型湖群沉积物中砷污染特征与评价. 湖泊科学, 2011, **23**(5): 695-700.]
- [11] Zhu YL, Jiang JH, Huang Q *et al.* The heavy metal content in organisms at Lake Dongting and its ecological assessment. *J Lake Sci*, 2007, **19**(6): 690-697. DOI: 10.18307/2007.0611. [祝云龙, 姜加虎, 黄群等. 大通湖及东洞庭湖区生物体重金属的水平及其生态评价. 湖泊科学, 2007, **19**(6): 690-697.]
- [12] Zhang Y, Wang CM, Shi HH *et al.* Macrobenthic community succession during last thirty years in Dongting Lake. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, **24**(8): 1348-1353. [张屹, 王丑明, 石慧华等. 洞庭湖近 30 年大型底栖动物的群落演变. 生态环境学报, 2015, **24**(8): 1348-1353.]
- [13] Guo XY, Li RF, Feng CH *et al.* A review of biological toxicity response of Asian clam *Corbicula fluminea* to contaminated environment. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, **3**: 86-109. DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20161012002. [郭晓宇, 李茹枫, 冯成洪等. 污染水体中河蚬的生物毒性响应研究进展. 生态毒理学报, 2017, **3**: 86-109.]
- [14] Li LN, Chen ZL, Xu SY *et al.* Temporal and spatial distribution characteristics and indicator effects of *Corbicula fluminea* in coastal flat of Changjiang estuary. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, **17**(5): 883-886. DOI: 10.13287/j.1001-9332.2006.0176. [李丽娜, 陈振楼, 许世远等. 长江口滨岸带河蚬的时空分布特征及其指示作用. 应用生态学报, 2006, **17**(5): 883-886.]
- [15] Pi J, Wang GP, Lv ZJ *et al.* Analysis and evaluation of the nutritional components in the soft part of *Corbicula fluminea* in Datong Lake. *Journal of Hydroecology*, 2013, **34**(5): 87-90. [皮杰, 王桂苹, 吕子君等. 大通湖河蚬软体部分营养成分分析与评价. 水生态学杂志, 2013, **34**(5): 87-90.]
- [16] USEPA. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludge, soils and oils. Revision 1. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 2007.
- [17] Jia Y, Wang L, Qu Z *et al.* Distribution, contamination and accumulation of heavy metals in water, sediments, and freshwater shellfish from Liuyang River, Southern China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**: 7012-7020. DOI: 10.1007/s11356-017-1068-x.
- [18] Jia Y, Wang L, Ma L *et al.* Speciation analysis of six arsenic species in marketed shellfish: extraction optimization and health risk assessment. *Food Chemistry*, 2017, **244**: 311-316. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.10.064.

- [19] Li J, Zeng BW, Yao YY *et al.* Investigation on environmental background value of Dongting Lake river system. *Environmental Science*, 1986, **7**(4): 62-68. [李健, 曾北危, 姚岳云等. 洞庭湖水系水体环境背景值调查研究. 环境科学, 1986, **7**(4): 62-68.]
- [20] Xu ZQ, Ni SJ, Tuo XG *et al.* Calculation of Heavy metals' toxicology coefficient in the evaluation of potential ecological risk index. *Environmental Science and Technology*, 2008, **31**(2): 112-115. [徐争启, 倪师军, 虞先国等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算. 环境科学与技术, 2008, **31**(2): 112-115.]
- [21] Guo X, Li GL, Chen QW *et al.* Contamination status and ecological risk assessments of heavy metals in the South Canal. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, **10**(6): 238-245. DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20150307006 [郭晓, 李国良, 陈求稳等. 南运河重金属污染状况及生态风险评价. 生态毒理学报, 2015, **10**(6): 238-245.]
- [22] Ma L, Wang L, Jia Y *et al.* Arsenic speciation in locally grown rice grains from Hunan Province, China; Spatial distribution and potential health risk. *Science of the Total Environment*, 2016, **557**: 438-444. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.051.
- [23] Zeng F, Wei W, Li M *et al.* Heavy metal contamination in rice-producing soils of Hunan Province, China and potential health risks. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, **12**(12): 15584. DOI: 10.3390/ijerph121215005.
- [24] Liu X, Zhao Q, Sun G *et al.* Arsenic speciation in Chinese herbal medicines and human health implication for inorganic arsenic. *Environmental Pollution*, 2013, **172**(1): 149-154. DOI: 10.1016/j.envpol.2012.09.009.
- [25] Zhang GG. Pollution characteristics, sources and ecological risk of heavy metals in surface sediments from Dongting Lake. *Environmental Monitoring in China*, 2015, **31**(6): 58-64. [张光贵. 洞庭湖表层沉积物中重金属污染特征、来源与生态风险. 中国环境监测, 2015, **31**(6): 58-64.]
- [26] Zhu YL, Jiang JH, Sun ZD *et al.* Character and assessment of heavy metals in the sediments from Lake Dongting. *J Lake Sci*, 2008, **20**(4): 77-85. DOI: 10.18307/2008.0411. [祝云龙, 姜加虎, 孙占东等. 洞庭湖沉积物中重金属污染特征与评价. 湖泊科学, 2008, **20**(4): 77-85.]
- [27] Li LQ, Wang CM, Zhang Y *et al.* Study of macrozoobenthos and heavy metals of surface sediment in Dongting Lake. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, **25**(2): 286-291. [李利强, 王丑明, 张屹等. 洞庭湖大型底栖动物与表层沉积物重金属研究. 生态环境学报, 2016, **25**(2): 286-291.]
- [28] Yao ZG, Bao ZY, Gao P. Environmental geochemistry of heavy metals in sediments of Dongting Lake. *Geochimica*, 2006, **35**(6): 629-638. [姚志刚, 鲍征宇, 高璞. 洞庭湖沉积物重金属环境地球化学. 地球化学, 2006, **35**(6): 629-638.]
- [29] Cai J, Wang LJ, Chen JX *et al.* Characteristics of phosphorus pollution in rivers entering the West Dongting Lake. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(1): 70-78. [蔡佳, 王丽婧, 陈建湘等. 西洞庭湖入湖河流磷的污染特征. 环境科学研究, 2018, **31**(1): 70-78.]
- [30] Wan Q, Li F, Zhu HN *et al.* Distribution characteristics, pollution assessment and source identification of heavy metals in the sediment of East Dongting Lake. *Research of Environmental Sciences*, 2011, **24**(12): 1378-1384. DOI: 10.13198/j.res.2011.12.50.wanq.009. [万群, 李飞, 祝慧娜等. 东洞庭湖沉积物中重金属的分布特征、污染评价与来源辨析. 环境科学研究, 2011, **24**(12): 1378-1384.]
- [31] Tian Q, Zhang GG, Xie YN *et al.* Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments from main tributary entrances of Dongting Lake. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, **12**(2): 191-200. DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20160516003 [田琪, 张光贵, 谢意南等. 洞庭湖主要入湖口表层沉积物重金属分布特征与生态风险评估. 生态毒理学报, 2017, **12**(2): 191-200.]
- [32] Taylor AM, Edge KJ, Ubrihien RP *et al.* The freshwater bivalve *Corbicula australis* as a sentinel species for metal toxicity assessment; an in situ case study integrating chemical and biomarker analyses. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, **36**(3): 709-719. DOI: 10.1002/etc.3582.
- [33] Slejkovec Z, Stajniko A, Falnoga I *et al.* Bioaccumulation of arsenic species in rays from the northern Adriatic sea. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, **15**(12): 22073-22091. DOI: 10.3390/ijms151222073.
- [34] Zhang W, Guo Z, Zhou Y *et al.* Biotransformation and detoxification of inorganic arsenic in Bombay oyster *Saccostrea cucullata*. *Aquatic Toxicology*, 2015, **158**: 33-40. DOI: 10.1016/j.aquatox.2014.10.021.
- [35] Hellweger FL, Lall U. Modeling the effect of algal dynamics on arsenic speciation in Lake Biwa. *Environmental Science and*

- Technology*, 2004, **38**(24): 6716-6723. DOI: 10.1021/es049660k.
- [36] Yang F, Zhu XD, Wei ZY. An overview on the process and mechanism of arsenic transformation and transportation in aquatic environment. *Chinese Journal of Ecology*, 2015, **34**(5): 1448-1455. [杨芬, 朱晓东, 韦朝阳. 陆地水环境中砷的迁移转化. 生态学杂志, 2015, **34**(5): 1448-1455.]
- [37] Chen LZ. Studies on the methylation of inorganic arsenic and its molecular mechanism in the clam *Ruditapes philippinarum* [Dissertation]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016. [陈丽竹. 菲律宾蛤仔无机砷甲基转化及其分子机制的研究[学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2016.]
- [38] Hughes MF. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, 2002, **133**(1): 1-16. DOI: 10.1016/S0378-4274(02)00084-X.
- [39] Ma L, Wang L, Jia Y *et al.* Arsenic speciation in locally grown rice grains from Hunan Province, China: Spatial distribution and potential health risk. *Science of The Total Environment*, 2016, **557/558**: 438-444. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.051
- [40] Li XW, Gao JQ, Wang YF *et al.* 2000 Chinese total dietary study -the dietary arsenic intakes. *Journal of Hygiene Research*, 2006, **35**(6): 63-66. [李筱薇, 高俊全, 王永芳等. 2000年中国总膳食研究—膳食砷摄入量. 卫生研究, 2006, **35**(6): 63-66.]
- [41] Cao S, Duan X, Zhao X *et al.* Health risk assessment of various metal (loid)s *via* multiple exposure pathways on children living near a typical lead-acid battery plant, China. *Environmental Pollution*, 2015, **200**: 16-23. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.02.010.