

白洋淀沉积物重金属潜在生态风险及生物可利用性分析*

刘成¹, 黄蔚¹, 古小治¹, 张雷¹, 陈开宁^{1,2**}

(1: 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, 南京 210008)

(2: 苏州科技大学, 江苏水处理技术与材料协同创新中心, 苏州 215009)

摘要: 沉积物是湖泊水体重金属的主要汇集场所,也是湖泊重金属污染研究及整治的重点. 本文分析了白洋淀多个淀区沉积物中 16 种重金属含量水平及垂向分布特征,解析了其中典型有害重金属潜在生态风险,并基于酸可挥发性硫 (AVS) 及同步可提取金属 (SEM)、间隙水溶解态金属、可转化态金属形态分级等研究,对重金属生物可利用性进行了分析. 结果表明:沉积物重金属含量均值高低依次为 Fe (29630.50 mg/kg) > Ti (3213.07 mg/kg) > Mn (539.44 mg/kg) > Zn (104.01 mg/kg) > V (76.63 mg/kg) > Cr (52.60 mg/kg) > Cu (43.49 mg/kg) > Ni (35.83 mg/kg) > Pb (26.75 mg/kg) > Co (10.32 mg/kg) > As (8.96 mg/kg) > Mo (2.06 mg/kg) > Sb (1.57 mg/kg) > Tl (0.43 mg/kg) > Cd (0.31 mg/kg) > Hg (0.16 mg/kg); 其中, 10 种重金属在各淀区沉积物中呈现出自北往南逐渐降低的趋势,各金属在不同淀区分布差异性主要由污染输入所致. 除北部烧车淀区域外,其余区域重金属潜在生态风险总体处于较低水平. 重金属污染主要来源于该区域周边河道,但近 10 年来污染输入及在沉积物中的富集总体趋于稳定并呈逐渐降低的趋势. 入淀污染不仅增加了该区域沉积物中重金属总量,也使得其中可转化态重金属比例较高,大多在 30%~90% 之间,提升了重金属生物可利用潜力. 水生植物等内生性有机质的大量富集导致沉积物还原性较强,AVS 含量较高,沉积物中 AVS 和 Σ SEM 均值分别为 (10.59±6.37) 和 (2.23±1.53) $\mu\text{mol/g(dw)}$. Cd、Cu、Ni、Pb、Zn 等金属由于高含量还原态硫的固定而生物可利用性较低. 然而,As 和 Hg 在这样的高有机质和强还原环境下更容易溶解和释放,是潜在生物可利用性相对较高的金属,在间隙水中的浓度分别达到 (17.07±0.23) 和 (2.39±0.94) $\mu\text{g/L}$,未来研究及整治中应给予更多关注.

关键词: 白洋淀; 重金属形态; 间隙水; 生物可利用性; 酸可挥发性硫; 同步可提取金属

The potential ecological risks and bioavailability of heavy metals in the sediments of Lake Baiyangdian*

Liu Cheng¹, Huang Wei¹, Gu Xiaozhi¹, Zhang Lei¹ & Chen Kaining^{1,2**}

(1: State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China)

(2: Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Material of Water Treatment, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, P.R.China)

Abstract: Being the primary sink for heavy metals in lakes, the sediment is the hotspot for the research and remediation of heavy metals in lakes. In the current study, the horizontal and vertical distributions of 16 kinds of heavy metals in the sediment of multiple areas in Lake Baiyangdian were analyzed and based on the concentrations of several typical harmful heavy metals in the sediment, the potential ecological risk was assessed. The bioavailability of heavy metals was further analyzed according to the acid volatile sulfide (AVS), simultaneously extracted metals (SEM), dissolved metals in the pore water, and fractionation of mobile metals. The results showed that the concentrations of heavy metals in the sediment followed the descending order of: Fe (29630.50 mg/kg) > Ti (3213.07 mg/kg) > Mn (539.44 mg/kg) > Zn (104.01 mg/kg) > V (76.63 mg/kg) > Cr (52.60 mg/kg) > Cu (43.49 mg/kg) > Ni (35.83 mg/kg) > Pb (26.75 mg/kg) > Co (10.32 mg/kg) > As (8.96 mg/kg) > Mo (2.06 mg/kg) > Sb (1.57 mg/kg) > Tl (0.43

* 2021-09-27 收稿; 2022-02-14 收修改稿.

国家自然科学基金项目 (42077310)、江苏省科协青年科技人才托举工程 (2020) 和云南省环境治理项目 (QT [2020] THXQ09) 联合资助.

** 通信作者; E-mail: knchen@niglas.ac.cn.

mg/kg) > Cd (0.31 mg/kg) > Hg (0.16 mg/kg). Among all the heavy metals studied, 10 kinds of the metals in the sediment of the studied areas showed a gradually decreasing trend from north to south of the lake. The variations in the horizontal distribution of metals between different areas were most likely caused by the external pollution input from the north part of the lake. The potential ecological risks of heavy metals in most parts of the lake were generally at low levels except for the Shaochedian area in the north. The inflowing rivers around this area were the main sources of heavy metal pollution. While the pollution input and the accumulation of heavy metals in the sediment have generally stabilized and gradually decreased during the past 10 years, the pollution input not only increased the total amount of heavy metals in the sediment of this area but also led to the high proportion of mobile heavy metals (mostly between 30% and 90%), which increased the bioavailable potential of metals. The massive enrichment of endogenous organic matter from the wither of aquatic plants led to the strong reductive status of the sediment, which thereby resulted in high concentrations of AVS. The average concentrations of AVS and Σ SEM in the sediment of the whole lake were $(10.59 \pm 6.37) \mu\text{mol/g(dw)}$ and $(2.23 \pm 1.53) \mu\text{mol/g(dw)}$, respectively. Due to the immobilization with a high concentration of sulfides, the bioavailability of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn were generally low. However, As and Hg are much easier to dissolve and release from the sediment under such high organic matter content and strong reducing environment. These two metals had relatively high potential bioavailability with the concentration in the pore water reaching $(17.07 \pm 0.23) \mu\text{g/L}$ and $(2.39 \pm 0.94) \mu\text{g/L}$, respectively, which should be given more attention during future research and remediation works.

Keywords: Lake Baiyangdian; heavy metal fractions; pore water; bioavailability; acid volatile sulfide; simultaneously extracted metals

近二十多年来,我国在河流、湖泊等水环境治理中取得了诸多重要进展,尤其是在水体富营养化控制方面取得了显著成效,全国地表水环境质量不断提升,水质不达标断面比例逐渐降低,多个富营养化湖泊水质状况总体好转^[1-2].然而,根据Huang等^[3]对我国142个湖库的研究表明,虽然富营养化状况总体逐渐改善,但水体重金属污染依然较为突出,部分区域甚至呈现加重趋势.湖泊水体中重金属大多以颗粒物形式沉降至沉积物中^[4],由此导致沉积物中重金属不断富集,成为水体重金属重要的“汇”.而在沉积物-水界面环境发生改变时,重金属又可能以离子扩散、再悬浮等形式向上覆水体中释放^[5-6],导致沉积物成为水体重金属污染重要的“源”.因此,在湖泊水体重金属迁移转化过程中,沉积物同时扮演着重金属的汇和源的角色,并不断发生着转变.

沉积物中重金属的源-汇转换现象在浅水湖泊中尤为突出,一方面,浅水湖泊沉积物-水界面环境极易在人为和自然因素下随季节发生转变,如藻类和水生植物大量降解期间水体及沉积物氧消耗加剧^[7-8],由此可能导致一些Fe/Mn氧化物结合态金属溶解释放^[9];另一方面,浅水湖泊长期存在的风浪、底栖等扰动过程导致大量沉积物再悬浮,进入水体的沉积物颗粒由还原环境向氧化环境转变,从而可能导致一些有机物及硫化物结合态金属释放^[10].此外,浅水湖泊相比深水湖泊更易发生富营养化,我国浅水湖泊大多处于中营养至富营养状态^[11],在富营养化发展过程中,藻类和水生植物大量繁殖、降解导致水体及沉积物中有机质含量上升,近三十年来我国多个湖库呈现有机质污染不断加重趋势^[12],不断升高的有机质进一步加剧了沉积物颗粒与重金属的耦合和释放过程^[13].浅水湖泊中不断发生的上述沉降、再悬浮、释放等过程以及不断发展的富营养化进程使得其沉积物重金属更加容易被生物利用,从而威胁水生生态安全.因此,在对重金属污染状况进行评估的同时,还需要对其生物可利用性进行更加深入地研究.

使用潜在生态风险指数法等基于背景值的评估方法可以较为直观地反应沉积物重金属污染状况^[14],而沉积物重金属对水环境的影响及对水生生物的威胁则需要进一步研究.如通过对沉积物重金属形态的解析,可以揭示其中可交换态和易受氧化-还原环境影响的结合态赋存特征及释放潜力^[9].此外,湖泊水体及沉积物中多种常见有害重金属(主要包括Cd、Cu、Ni、Pb、Zn等)可与还原态硫结合,从而降低其生物可利用性,减小对水生态的威胁.因而,研究人员进一步提出基于酸可挥发性硫(acid volatile sulfide, AVS)和同步可提取金属(simultaneously extracted metals, SEM)的重金属生物可利用性评价方法,该方法可用于评价与沉积物重金属生物可利用性直接相关的底栖动物可能受到的潜在毒性影响,在国内外沉积物重金属生物可利用性研究中获得了大量应用^[15-17].

白洋淀是华北平原最大的浅水湖泊湿地,素有“华北之肾”之称,对区域气候调节、水利调控、生物多样

性保护等具有重要的作用. 自 1960s 以来, 由于经济发展和人类活动的影响, 白洋淀水生态环境质量逐渐退化^[18]. 研究人员针对白洋淀水生态环境退化及恢复做了大量工作, 包括水环境质量^[19]、生物资源^[20]、内源污染^[21]、有机污染^[22]等方面. 在重金属污染方面, 多位研究人员对白洋淀水体及沉积物重金属分布特征及潜在生态风险等进行了研究, 如高秋生等^[23]和白红军等^[24]的研究均表明, 白洋淀沉积物中 As 和 Cd 污染相对较为突出, 且北部烧车淀等区域污染较重; 李必才等^[25]认为沉积物具有一定的 Pb 和 Zn 污染; 赵钰等^[26]则发现沉积物中 Cd 的可交换及碳酸盐结合态和 Fe/Mn 氧化物结合态比例较高; 薛培英等^[27]的研究进一步揭示 As 在间隙水中浓度较高. 以上研究为白洋淀沉积物重金属研究及整治提供了丰富的数据和坚实的支撑. 然而, 目前对白洋淀沉积物重金属的研究远少于氮、磷营养盐等方面的研究^[18], 已有研究多集中于部分重金属的污染分析, 仍需要在此基础上更加深入地分析多种重金属污染赋存总量、形态及其对水环境的影响, 剖析典型污染重金属的生物可利用性及其对水生态的潜在威胁. 因此, 本研究在对白洋淀多个区域沉积物重金属表层及垂向分布和潜在生态风险研究的基础上, 结合重金属形态和 AVS-SEM 分析, 进一步解析其生物可利用性, 以期对白洋淀沉积物重金属研究及整治提供进一步支撑.

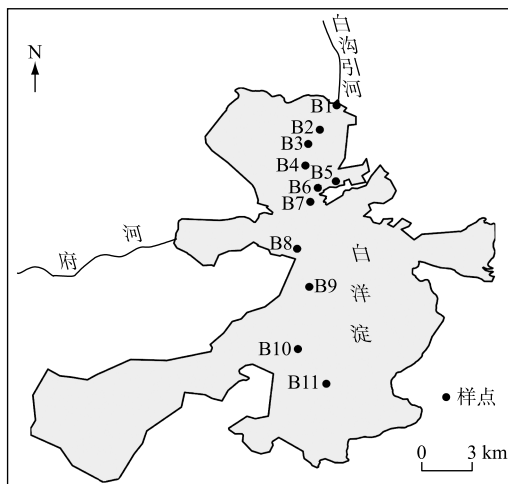


图 1 白洋淀沉积物柱样采样点位分布
Fig.1 Distribution of the sediment column sampling sites in Lake Baiyangdian

1 材料与方法

1.1 柱状样品采集及预处理

为研究白洋淀沉积物重金属潜在生态风险及生物可利用性, 于 2017 年 5 月在白洋淀主要水域设置了 11 个采样点位, 采样点位所在区域包括烧车淀区域 (B1~B4)、郭里口区域 (B5、B6)、王家寨区域 (B7、B8) 和南部淀区 (B9、B10、B11), 点位具体分布状况见图 1. 使用柱状重力采样器 ($\Phi 90 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$) 原位采集了每个点位柱状沉积物样品, 柱样深度均达到 20 cm 以上. 柱样采集后立即密封, 并保持原状转运至实验室进行分析.

沉积物柱样转运至实验室后, 按照 0~2、2~4、4~6、6~8、8~10、10~15、15~20 cm 间隔对柱状样品进行切割分层, 分层后的样品立即置于聚乙烯样品袋混匀. 随后, 立即取部分 0~2 cm 新鲜样品置于 50 mL 离心管, 离心获取表层沉积物间隙水样品, 使用 0.45 μm 滤膜过滤后, 置于 10 mL 离心管, 加一滴浓硝酸 (优级纯) 保存备测. 此外, 分取 0~2、2~4、4~6、6~8、

8~10 cm 部分新鲜样品立即在厌氧条件下分析 AVS 和 SEM. 所有剩余分层样品置于真空冷冻干燥机进行干燥, 干燥后的沉积物样品使用玛瑙研钵研磨, 并过 0.15 mm 尼龙分样筛备测.

1.2 分析测试方法

1.2.1 AVS 和 SEM 分析 对表层 10 cm 沉积物样品按照 2 cm 分层后, 分析了其中 AVS 和 SEM 含量. 首先使用冷扩散法分析了 AVS 含量^[28]; 取新鲜表层泥样 (5 ± 0.5) g 加入具塞敞口瓶中, 将装有 5 mL 碱性乙酸锌的比色管 (10 mL) 置于瓶中, 使用氮气吹脱形成无氧环境, 加入 6 mol/L 盐酸 15 mL 和 0.1 mol/L 抗坏血酸溶液 2 mL, 充分提取 16 h 后, 使用对氨基二甲苯胺光度法分析碱性乙酸锌提取液中的 S^{2-} ^[29], 进而获得 AVS 含量. 将沉积物浸提后的溶液经 0.45 μm 滤膜过滤后, 分析其重金属 (Cd、Cu、Ni、Pb、Zn) 含量得到 SEM 含量.

1.2.2 沉积物重金属形态分级 参照 BCR 金属形态分级方法^[30]对表层 2 cm 沉积物样品重金属形态进行了分析, 将 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 7 种常见有害重金属形态分级为: F1, 可交换态及碳酸盐结合态 (0.11 mol/L 醋酸提取); F2, 铁/锰氧化物结合态 (0.1 mol/L 盐酸羟胺提取); F3, 有机物及硫化物结合态 (1 mol/L 醋酸铵提取); F4, 残渣态. 其中, F1、F2 和 F3 形态总体上为可转化态, 分别在酸性、还原性和氧化性增强时有可能溶解释放至间隙水及上覆水中^[9], 从而增强金属的生物可利用性, F4 形态则较为稳定.

1.2.3 沉积物和水样重金属及总有机碳(TOC)分析 经冻干过筛后的沉积物样品置于 PTFE 消解器皿中,使用盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸消解后,用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES, PerkinElmer DV4300, USA)分析 Fe、Mn、Ti、V 和 Zn,检测限分别为 5、0.5、1、2 和 2 mg/kg;使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS; Agilent 7700x, USA)分析 Cr、Co、Ni、Cu、As、Mo、Cd、Sb、Tl 和 Pb,检测限分别为 0.1、0.01、0.05、0.02、0.1、0.05、0.01、0.05、0.02 和 0.01 mg/kg. 沉积物中 Hg 的测定使用 Hydra-c 型全自动测汞仪(Teledyne Leeman Labs, USA)完成(检测限 0.005 mg/kg). 共计分析了沉积物中 16 种重金属(其中 As 为类金属),并着重分析了 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 这 8 种常见有害重金属在间隙水中的浓度分布(ICP-MS, 水样中各金属检测限分别为 0.05、0.005、0.05、0.01、0.02、0.03、0.01、0.1 $\mu\text{g/L}$). 研究区域沉积物及间隙水中各重金属含量均高于所用方法检测限. 沉积物重金属分析过程中,每个消解批次随即抽取 10% 的样品进行平行样质量控制,平行样相对偏差确保在 5% 以内,大于 5% 时对整个批次样品重新进行消解及分析. 每个消解批次使用水系沉积物成分分析标准物质(GSD-9)保证精确度,并同步处理 2 份空白样品. 以上分析方法参考美国环境保护署(USEPA)的标准方法(Method 200.7、6020B)^[31-32],并得到中国合格评定国家认可委员会认可(CNAS L 1628),样品分析由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公共技术服务中心完成. 此外,使用重铬酸钾容量法对沉积物 TOC 进行了分析^[29].

1.3 沉积物重金属风险及生物可利用性分析

1.3.1 潜在生态风险分析 潜在生态风险指数(RI)分析参考 Håkanson^[14]于 1980 年提出的方法,基于该方法,结合我国《土壤环境质量:农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)和《农用污泥污染物控制标准》(GB 4284—2018)等土壤及沉积物重金属污染整治过程中常用参考标准,着重分析了我国沉积物及土壤中 8 种常见有害重金属(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn)的潜在生态风险,分析过程中使用河北省土壤重金属背景值^[33]作为参考. 沉积物重金属 RI 值范围所对应的潜在生态风险为:RI<150,低潜在生态风险;150 \leq RI<300,中潜在生态风险;300 \leq RI<600,高潜在生态风险;600 \leq RI<1200,很高潜在生态风险;RI \geq 1200,极高潜在生态风险.

1.3.2 生物可利用性分析 一方面,针对前述 8 种有害重金属在沉积物中的赋存形态及在间隙水中的分布进行了解析,研究重金属潜在释放形态特征;另一方面,针对这些有害重金属中易与还原态硫结合的 Cd、Cu、Ni、Pb、Zn 等^[15],使用 $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$ 、 $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ 及 $\Sigma\text{SEM}_{\text{oc}}$ ($\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}/f_{\text{oc}}$) 值评估其生物可利用性^[15,34],其中, $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}<0 \mu\text{mol/g(dw)}$ 或 $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}<1$ 表示沉积物重金属无毒性; $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}>0 \mu\text{mol/g(dw)}$ 或 $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}>1$ 表示沉积物重金属可能对底栖生物或其他生物具有一定的潜在毒性; $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}>5 \mu\text{mol/g(dw)}$ 或 $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}>2$ 表示沉积物重金属具有显著毒性;此外,鉴于有机质与重金属的耦合特征,当 $\Sigma\text{SEM}_{\text{oc}}$ ($\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}/f_{\text{oc}}$) 超过 $147.5 \mu\text{mol/g(OC)}$ 时表示沉积物中重金属具有较大生物可利用性.

1.4 数据分析方法

点位图由 Surfer 软件(Golden software, Golden, CO, USA)进行绘制;数据图的绘制和 Spearman 相关性图制作使用 Origin 2021(Origin Lab, Northampton, MA, USA)软件完成;使用 Kruskal-Wallis 单因素方差分析方法对沉积物重金属剖面差异性进行分析,使用聚类分析法(平方欧氏距离)对重金属关系及来源进行统计分析,以上统计分析使用 SPSS 26(IBM, New York, NY, USA)软件完成.

2 结果与分析

2.1 沉积物重金属含量空间分布及垂向变化特征

对各点位表层 10 cm 沉积物中重金属含量均值进行分析发现(附表 I),各金属在沉积物中含量均值高低次序依次为 Fe (29630.50 mg/kg)>Ti (3213.07 mg/kg)>Mn (539.44 mg/kg)>Zn (104.01 mg/kg)>V (76.63 mg/kg)>Cr (52.60 mg/kg)>Cu (43.49 mg/kg)>Ni (35.83 mg/kg)>Pb (26.75 mg/kg)>Co (10.32 mg/kg)>As (8.96 mg/kg)>Mo (2.06 mg/kg)>Sb (1.57 mg/kg)>Tl (0.43 mg/kg)>Cd (0.31 mg/kg)>Hg (0.16 mg/kg). 其中,Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Hg、Pb、Fe、V、Co 等在沉积物中的含量总体呈现出明显的自北向南逐渐降低趋势,Mo、Sb 呈现出自北向南升高的趋势,而 As、Mn、Ti、Tl 在各点位的分布则无明显变化趋势. 通过与区域重金属背景值^[33]对比发现,研究淀区 Cr、As、Mn、Ti、Co、Tl 含量均值低于各自背景值,而这几种金属

变异系数(C_v)均低于0.20. 以上分布趋势表明, Cr、As、Mn、Ti、Co、Tl 等低于或接近区域背景值的金属在各淀区沉积物中分布总体较为均匀, 其余均值超过相应背景值的各金属 C_v 多大于0.20, 呈现较大空间异质性. 各金属空间 C_v 与其和背景值的偏差比例间呈现显著相关性($P < 0.01$, $R^2 = 0.760$), 可见, 重金属在沉积物中较大的空间异质性主要由不同淀区污染输入的差异所致. 其中, 北部烧车淀区域(B1~B4)沉积物重金属含量明显高于其他淀区, 尤其是位于白沟引河入湖区域的 B1~B3 点位, 可能由白沟引河入淀污染所致, 河流输入的金属污染物随着颗粒物不断吸附、沉降至河口区域^[35], 导致该区域各金属含量显著高于其他区域.

对 20 cm 内各点位、各重金属的剖面分布特征进一步进行分析, 结果发现, 各重金属在不同点位间的垂向剖面分布存在显著差异($P < 0.01$), 同样存在较大异质性. 其中, 较为典型的 8 种有害重金属(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn)剖面分布状况如附图 I 所示. 由图可见, 各区域重金属含量自表层 2 cm 往下至 20 cm 变化趋势相差较大, 部分呈现出常见的自表层往下逐渐降低趋势, 同时, 亦有部分点位沉积物重金属含量自表层往下总体相近甚至上升. 表层 10 cm 内重金属含量总体相近, 大多变化发生在 10 cm 以下的沉积物中, 部分点位表层 0~10 cm 重金属含量呈现出逐渐上升的趋势, 如 B2、B3 点位 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 等金属含量.

2.2 沉积物重金属潜在生态风险分析

使用潜在生态风险指数法对 8 种常见有害重金属(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn)在沉积物中的生态风险进行分析, 结果表明(附图 II), 表层 10 cm 沉积物重金属 RI 均值高低次序依次为: B3 (1431.1) > B7 (262.2) > B6 (261.2) > B2 (239.9) > B11 (206.5) > B1 (153.3) > B8 (152.3) > B9 (148.5) > B5 (146.6) > B4 (103.3) > B10 (100.2). 从各金属对 RI 的平均贡献看, 单个金属风险值占 RI 的比例高低次序为: Hg (43.5%) > Cd (41.2%) > Cu (4.3%) > As (3.7%) > Ni (3.1%) > Pb (2.7%) > Cr (0.9%) > Zn (0.6%). 总体上, 北部的烧车淀、郭里口、王家寨等区域 RI 值高于南部淀区, 与各金属含量趋势相近, 但由于各金属毒性响应系数的差异, 导致 RI 趋势有一定的波动. 其中, 除位于烧车淀核心区域的 B3 点位外, 其余各点位表层 10 cm 沉积物重金属 RI 均值均小于 300, 生态风险较低, 仅在 B6 点位的 4 cm 和 6 cm 处和 B7 点位的 10 cm 处具有中等风险, RI 分别为 440.7、314.8 和 384.3. B3 点位沉积物重金属 RI 均值达到极高水平, Hg 和 Cd 两种金属的 RI 分别达到 1110.9 和 247.8, 占比分别达到 70.7% 和 21.5%, 是潜在生态风险较高的 2 种金属. 结合前述重金属含量分析结果, 该点位各金属含量均较高, 尤其是对潜在生态风险贡献较大的 Hg 和 Cd 2 种金属, 含量显著高于其他点位, 且 2 种金属的毒性响应系数较高^[14], 由此导致该点位潜在生态风险尤为突出.

2.3 沉积物重金属形态特征

表层沉积物通常对氧化还原状况变化较为敏感, 当表层沉积物被氧化时, 可能导致金属硫化物的氧化; 而当表层沉积物由于沉降颗粒有机质快速降解等导致耗氧及还原性加强时, 则可能导致铁/锰氧化物结合态金属被还原^[9]. 这些过程均可能导致表层沉积物中重金属溶解至间隙水, 进而释放至上覆水^[6,36-37], 而重金属的赋存形态变化则在此过程中具有重要影响. 因此, 为了进一步研究重金属在沉积物中的赋存形态, 对表层 2 cm 典型有害重金属进行了形态分析. 其中, Cr 主要以残渣态为主(图 2), 可转化态(F1、F2 和 F3)比例总和最高在 30% 左右; Ni、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 的可转化态比例较高, 最高达到 90%, 而这 3 种形态又分别在酸性、还原性和氧化性增强时有可能溶解释放至间隙水及上覆水中, 具有较高生物可利用潜力^[9]. 此外, 从空间分布上看, Cr、Ni、Cu、Zn 可转化态比例呈现出明显的自北往南逐渐降低的趋势, Cd、Pb 的可交换态及碳酸盐结合态(F1)比例也呈现出这一趋势. 由此可见, 北部烧车淀区域污染输入的重金属不仅含量较高, 且可转化态比例较高. 这些较高比例的可转化态重金属可能更加容易受到沉积物-水系统环境变化的影响, 从而溶解释放, 由此导致表层沉积物中最新沉积的重金属具有更高的生物可利用潜力.

2.4 间隙水重金属浓度分布特征

鉴于表层沉积物在沉积物-水界面重金属迁移转化过程中的关键作用, 对表层沉积物间隙水中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 8 种常见有害重金属浓度进行分析, 结果表明(图 3), 间隙水各金属浓度高低次序依次为: As((17.07±0.23) μg/L) > Hg((2.39±0.94) μg/L) > Ni((2.04±1.48) μg/L) > Cu((1.97±0.92) μg/L) > Zn((1.45±0.75) μg/L) > Cr((0.42±0.23) μg/L) > Pb((0.20±0.12) μg/L) > Cd((0.02±0.01) μg/L). 间隙水中 Hg 浓度约为地表水 V 类标准限值(1 μg/L)(GB 3838-2002)的 3 倍左右, 其余金属均值均在地表水 I 类限

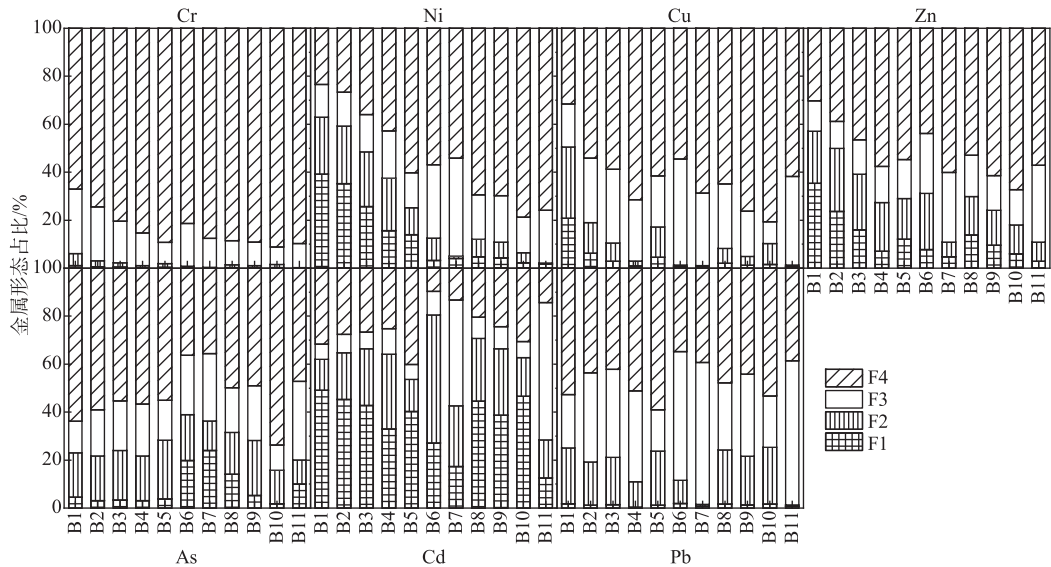


图 2 沉积物典型重金属形态特征

Fig.2 Fraction characteristics of typical heavy metals in the sediment

值浓度以下. 其中,浓度较高的 As 和 Hg 在沉积物中含量相对低于其他多个金属,Hg 在沉积物中含量远低于其他金属,As 含量也显著低于区域背景值(附表 I). 可见,白洋淀沉积物中 As 和 Hg 与其他金属相比更加容易溶解至间隙水中,从而可能增加其生物可利用性. 然而,除了 Hg 外,其他金属在间隙水中的浓度相对仍处于较低水平,间隙水中溶解态金属的风险总体较低. 如 Cu 的浓度远低于 10 μg/L,根据 Strom 等^[13]的研究结果,对底栖生物基本无暴露风险.

2.5 沉积物 AVS 及 SEM 分布特征

表层 10 cm 通常是沉积物再悬浮、污染物释放及底栖动物扰动和摄食的主要部分^[38],也是对上覆水体污染及威胁较为突出的部分. 对表层 10 cm 沉积物中 AVS 的分析结果表明(图 4),北部烧车淀区域 B1~B4 点位沉积物 AVS 含量总体高于其他区域,表层 10 cm 中的均值分别为 13.57、23.45、15.04 和 13.52 μmol/g(dw),与巢湖污染较为严重区域相近^[16]. 其余各点位 AVS 均值在 0.55~12.20 μmol/g(dw) 之间,各淀区表层 10 cm 沉积物中 AVS 均值为 (10.59±6.37) μmol/g(dw),远高于太湖沉积物 AVS 含量均值(1.44 μmol/g(dw))^[39],甚至要高于太湖聚藻型湖湾夏季沉积物中 AVS 含量(聚藻期表层 10 cm 内 AVS 含量一般在 5 μmol/g(dw) 以下)^[40]. 沉积物中高 AVS 含量通常由大量有机质降解所形成的缺氧及厌氧环境所致,在极端缺氧环境下,当水体中硝酸盐(NO₃⁻)、Mn(IV)、Fe(III) 依次被还原后,沉积物中硫酸盐将被还原,导致 AVS 含量上升^[41]. 各淀区沉积物中 TOC 含量范围在 1.47%~5.98% 之间,均值为 3.53%,远高于区域背景值(1.53%)(附表 I),同时也高于太湖沉积物 TOC 含量(均值约 0.8%左右)^[42],与东太湖湿地区域沉积物 TOC 含量相近(约 3.28%)^[43]. 加之白洋淀流域地下水硫酸盐背景含量较高^[44],在沉积物高含量有机质降解形成的极端厌氧环境下,导致其中 AVS 含量较高.

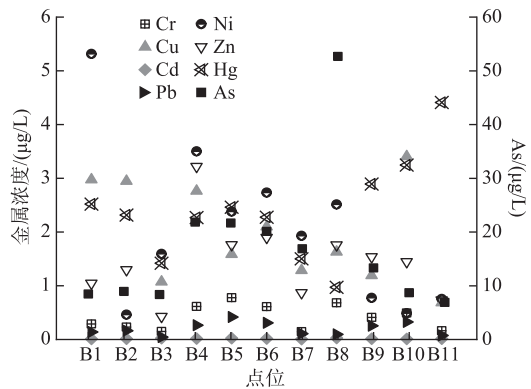


图 3 白洋淀沉积物间隙水重金属浓度

Fig.3 Concentrations of heavy metals in the pore water of Lake Baiyangdian

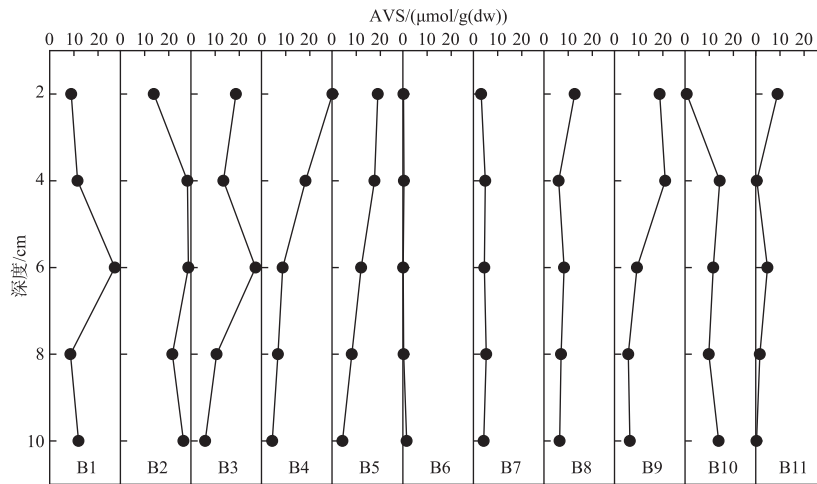


图 4 白洋淀沉积物酸可挥发性硫 (AVS) 分布特征

Fig.4 Distribution characteristics of acid volatile sulfide (AVS) in the sediments of Lake Baiyangdian

对 SEM 的分析结果表明(图 5),与沉积物重金属含量分布相似,烧车淀区域 B1~B3 点位沉积物中 Σ SEM 含量显著高于其他点位,表层 10 cm 均值分别为 3.30、3.19 和 6.25 $\mu\text{mol/g(dw)}$,B3 点位 8 cm 处最高达到了 8.81 $\mu\text{mol/g(dw)}$. 其余点位 Σ SEM 含量均在 2 $\mu\text{mol/g(dw)}$ 以下,各淀区均值为 (2.23 ± 1.53) $\mu\text{mol/g(dw)}$,略高于太湖沉积物 Σ SEM 均值 $(1.65 \mu\text{mol/g(dw)})$ [39]. 其中,各金属对 Σ SEM 的贡献率大小依次为: $\text{SEM}_{\text{Zn}}(56.0\%) > \text{SEM}_{\text{Ni}}(20.1\%) > \text{SEM}_{\text{Cu}}(19.3\%) > \text{SEM}_{\text{Pb}}(4.4\%) > \text{SEM}_{\text{Cd}}(0.1\%)$. 与太湖、巢湖等长江中下游湖泊相似的是 [39],对沉积物重金属潜在生态风险贡献较大的 Cd 对 Σ SEM 的贡献却较小,在一定程度上降低了 Cd 的生物有效性. 此外,沉积物中 Σ SEM 含量大多低于 AVS 含量,有利于还原态硫对金属的固定 [15].

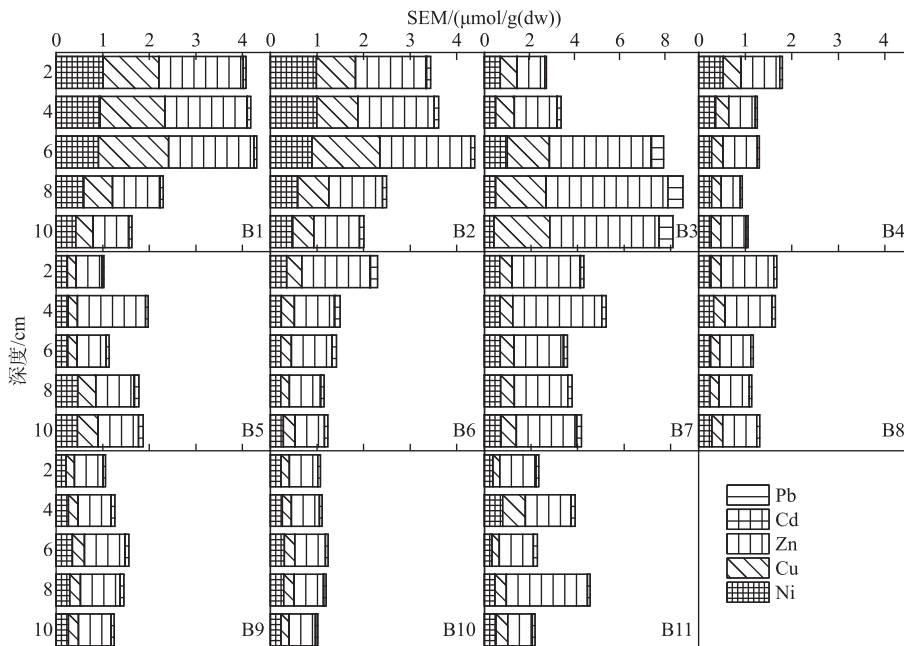


图 5 白洋淀沉积物同步可提取金属 (SEM) 分布特征

Fig.5 Distribution characteristics of simultaneously extracted metals (SEM) in the sediments of Lake Baiyangdian

3 讨论

3.1 浅水湖泊高有机质含量沉积物重金属赋存形态对生物可利用性的影响

根据对沉积物重金属含量及潜在生态风险的分析,虽然多个重金属呈现明显的污染特征,但除了 B3 点位外,其余点位潜在生态风险总体较低. 重金属潜在生态风险虽然在一定程度上反映了沉积物中重金属的污染及生态危害,但其基于区域背景值的计算方法往往忽视了重金属的生物有效性及毒性. 因此,在重金属含量及潜在生态风险研究的基础上,进一步研究其生物有效性,更能全面地反映重金属污染及其对水生态环境健康的威胁. 前述对重金属形态特征的分析结果表明,多个金属可转化态含量较高,具有较大的生物可利用潜力. 浅水湖泊通常水柱交换性较好,总体上水柱至水底边界层区域氧化条件较好,因此,可氧化态(有机物及硫化物结合态)金属的生物可利用性受到了更多关注^[45]. 在此过程中,与上覆水柱直接接触的表层沉积物尤为重要,其中重金属也更容易被生物利用^[10]. 对白洋淀表层 10 cm 沉积物 AVS 和 SEM 的分析表明,沉积物中 Σ SEM 值大多低于 AVS(2.5 节),因此, Σ SEM-AVS 值大多低于 0,由此导致 Σ SEM_{x,oc} 大多为负值,远低于 147.5 $\mu\text{mol/g}$ (OC). 仅在 B3、B6、B10、B11 点位部分层位沉积物中发现 Σ SEM-AVS>0,但均小于 5 $\mu\text{mol/g}$ (dw) (图 6),说明大部分区域沉积物重金属尚无明显毒性. 在 Σ SEM-AVS>0 的点位中,位于郭里口区域的 B6 点位 Σ SEM/AVS 值较高,范围在 0.79~9.05 之间,表层 10 cm 均值为 5.05;其 Σ SEM_{x,oc} 均值为 17.48 $\mu\text{mol/g}$ (OC),远低于 147.5 $\mu\text{mol/g}$ (OC). 以上分析表明,基于 AVS-SEM 方法可以发现,各研究淀区中仅郭里口区域 B6 点位沉积物重金属具有一定的生物毒性,且并不突出. 造成这一现象的主要原因是白洋淀沉积物中 AVS 含量较高. 根据对白洋淀沉积物 TOC 含量的分析结果(附表 I),表层 10 cm 沉积物中 TOC 含量显著高于巢湖、太湖等典型富营养化湖泊中的含量均值^[45-46]. 从沉积物 TOC 平面分布看,并未发现大部分重金属所呈现的北部高于南部的现象. 由于白洋淀水生植物生长茂盛,植物衰亡后大量碎屑沉降至沉积物中^[47],导致沉积物 TOC 含量总体较高,可能主要来源于内生性植物碎屑的沉降,在一些河口区域可能会部分来源于陆源有机质输入^[48]. 因此,分析的 16 种重金属中,仅 As、Cd、Hg、Pb、Mo 和 Sb 与 TOC 含量呈显著正相关($P<0.01$,附图 III),大多金属并未呈现出其他湖泊中常见的与 TOC 显著相关性^[45]. 沉积物中如此高的内生性 TOC 含量使得表层沉积物长期存在着大量有机质的降解过程,从而加剧沉积物-水界面处氧的消耗^[49]. 这一过程进而导致表层沉积物中长期存在着高含量的还原态硫,并与金属结合,降低其生物有效性^[15]. 此外,白洋淀内部河淀纵横交错,有 143 个淀泊且大多水域面积较小^[18],难以出现太湖、巢湖等大型浅水湖泊中常见的频繁水动力扰动及沉积物再悬浮现象^[50]. 重金属与厌氧沉积物中还原态硫结合

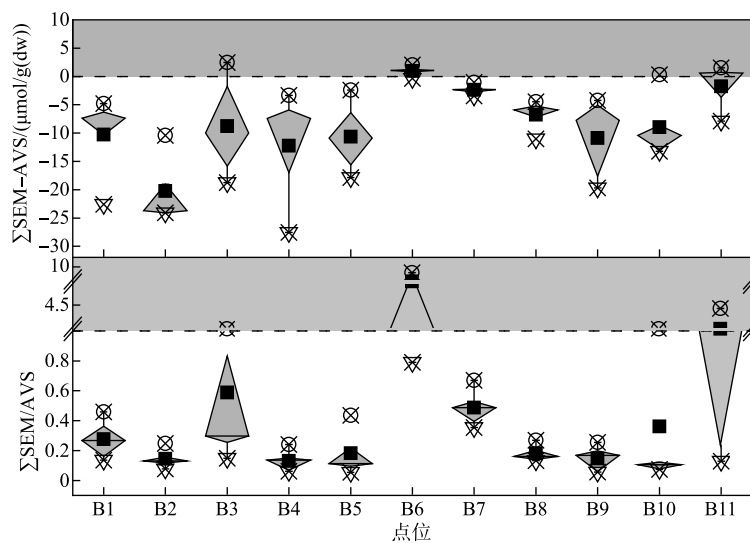


图 6 沉积物 Σ SEM-AVS 和 Σ SEM/AVS 值分布特征

Fig.6 Distribution characteristics of Σ SEM-AVS and Σ SEM/AVS in the sediment

后,经再悬浮氧化释放的现象应没有其他大型浅水湖泊突出. 因此,对于白洋淀高有机质含量的沉积物, SEM 及有机物和硫化物结合态金属的生物可利用性总体不突出.

前述 2.3 节的分析结果表明,沉积物中 Cd、Pb 等金属的可交换态及碳酸盐结合态(F1)和铁/锰氧化物结合态(F2)比例较高. 其中,F2 在还原态沉积物中很可能发生溶解释放,但由于沉积物中 AVS 含量较高, Cd、Cu、Ni、Pb、Zn 等 F2 形态较高的金属即使发生了溶解也会被还原态硫快速固定,因而这几种金属在间隙水中的浓度并不突出. 将沉积物中易与还原态硫结合的几种金属各形态及总量与 AVS、SEM 含量及金属在间隙水中的浓度进行了相关性分析(附图 IV),并未发现 AVS 含量与各金属有机物及硫化物结合态(F3)之间显著的相关性,其原因可能是由于沉积物中 AVS 含量较高,远超出 SEM 含量. 然而,各金属 SEM 含量与 F3 形态之间均呈现出显著的相关性($P < 0.01$),说明还原环境下硫化物对金属的固定作用,从而降低其生物可利用性. 此外,As 不仅 F2 形态比例较高,且在还原态条件下容易溶解并释放^[51],这一现象在其他厌氧沉积物中也时常发生^[4]. 由此导致沉积物间隙水中 As 浓度较高,与薛培英等^[27]的研究结果一致. 在高有机质导致的还原态界面环境下,缺少了铁/锰氧化物的固定作用,Hg 也更加容易溶解释放至间隙水和上覆水中^[52]. 因此,虽然 As 和 Hg 在沉积物中的总量并不突出,但在间隙水中的浓度较高,从而可能具有更高的生物可利用性. 白洋淀沉积物有机质多来源于水生植物腐烂降解^[47],在植物快速降解期间,水体会发生显著的 pH 和溶解氧降低过程^[53],进而加剧铁/锰氧化物结合态以及可交换态和碳酸盐结合态金属的溶解,在这些环境过程变化下,As 和 Hg 等易溶解释放的金属更应得到重视.

3.2 沉积物重金属来源及其对生物可利用性的影响

对沉积物中各金属进行了聚类分析和相关性分析,结果显示(附图 III),除 Fe 外,其余金属均呈现出明显的同源性,各重金属污染源总体相近. 相关性分析结果也显示,大部分金属之间呈现显著正相关关系($P < 0.05$),其中,Mo、Sb 和 Ti 与其他金属相关性不显著,甚至出现负相关. Mo 和 Sb 这 2 种金属含量呈现自北向南逐渐上升的趋势,与其他大部分金属趋势相反;Ti 在各点位间无明显趋势,且含量多低于背景值,污染相对较轻. 根据前述重金属含量分析结果,研究淀区沉积物大部分重金属含量呈现出自北往南逐渐降低的趋势,且各金属在空间分布的差异性主要由污染所致而非背景值差异(2.1 节). 已有研究也表明^[19,21,23],北部烧车淀、郭里口和王家寨等淀区营养盐、重金属等各类污染状况总体要重于南部淀区. 因而,各金属主要污染来源应集中于北部各淀区附近. 根据白洋淀周边水系分布及入淀流量特征^[18],大部分入淀河流分布在北部,且自 1960s 以来,由于多个水利工程的实施以及区域内水资源短缺影响,导致多条河流断流或干涸,实际入淀河流仅有 6 条,多集中于北部,如白沟引河和府河. 北部白沟引河、府河等河流是主要的入淀污染源,由此导致北部淀区承接着大部分入淀污染^[18]. 因此,大部分入淀污染随北部河道输入,导致北部烧车淀等淀区重金属含量总体显著高于南部淀区. 以上分析即表明,北部入淀污染是白洋淀重金属污染的主要来源. 北部烧车淀区域附近是重金属含量最高的区域,尤其是位于区域核心的 B3 点位,重金属含量及潜在生态风险均较高,这一方面是由于入淀河流导致的颗粒污染物输入以及水动力因素的改变,导致该区域重金属污染沉降较大,与已有多个河口区域研究结果相近^[54-55];另一方面,根据已有研究结果^[23-24],该区域内还存在一定的生活污水、渔业和养殖业历史污染,均可能加剧沉积物重金属的污染.

北部入淀污染不仅导致烧车淀等区域沉积物中重金属含量较高,且其中可转化态重金属的比例亦显著高于南部淀区. 前述 2.3 节的结果表明,Cr、Ni、Cu、Zn 等多个金属的可转化态呈现自北往南逐渐降低的趋势. 其中,潜在生态风险贡献率较高的 Cd 可交换态及碳酸盐结合态比例尤其高,且亦呈现出北部高于南部的趋势. 重金属形态分析所针对的表层沉积物主要为近期沉积的水体颗粒污染物,已有研究表明^[56],这些沉降颗粒物通常粒径较小,多小于 63 μm ,极易吸附重金属,且其中吸附的重金属比历史沉积中的重金属具有更高的生物可利用性. 本研究中对表层沉积物金属形态的分析也反映出最新沉积的重金属可转化态比例大多比较高,且可转化态比例由北向南逐渐降低的趋势与重金属含量变化趋势一致. 由此表明,北部入淀污染不仅是淀区重金属污染的主要来源,更显著增加了表层沉积物重金属生物可利用潜力. 毛欣等^[57]的研究表明,白洋淀的沉积速率约为 1 cm/a,在 1990 年之前的沉积物中污染累积一直处于接近背景值的水平,大部分污染累积发生在 2000 年以后,即本研究所关注的 20 cm 深度范围内的沉积物. 根据 2.1 节重金属剖面分布特征的研究结果,表层 10 cm 内各重金属变化总体较小,甚至出现表层往下升高的趋势. 这一趋势表

明,近10年来白洋淀沉积物重金属富集污染总体趋于稳定并逐渐降低的趋势,在一定程度上反映了整个流域近年来各类污染控制措施不断完善,从而削减了重金属污染的汇入及在沉积物中的富集。而北部淀区近10年来周边污染的输入不仅增加了该区域沉积物重金属污染累积量,也是提升该区域重金属生物可利用性的主要原因。

4 结论

对白洋淀多个淀区沉积物重金属含量、分布、潜在生态风险及生物可利用性进行了分析,结果发现:

1) 沉积物重金属含量呈现自北向南逐渐降低的趋势,北部烧车淀区域是主要的重金属污染富集区域。研究的16种重金属中,大多呈现出由污染输入差异所导致的空间分布异质性,大部分污染累积发生在2000年以后,近10年来沉积物重金属污染总体趋于稳定并逐渐降低的趋势。

2) 沉积物重金属潜在生态风险总体较低,呈现出自北往南生态风险总体降低的趋势。北部烧车淀区域部分点位潜在生态风险较高,RI值最高达到1431.1,Hg和Cd是对潜在生态贡献最高的2种金属,在各淀区平均贡献率分别达到43.5%和41.2%。

3) 各重金属污染来源相近,北部入淀污染不仅是重金属富集总量较高的主要原因,也提升了该区域重金属生物可利用潜力。沉积物可转化态重金属比例大多在30%~90%之间,且各金属可转化态比例总体呈现出自北往南逐渐降低的趋势。

4) 高有机质含量导致沉积物中AVS含量远高于SEM,AVS和 Σ SEM均值分别为 (10.59 ± 6.37) 和 (2.23 ± 1.53) $\mu\text{mol/g(dw)}$ 。Cd、Cu、Ni、Pb、Zn等金属由于还原态硫的固定而生物可利用性较低。然而,As和Hg在这样的环境下更容易溶解和释放,在间隙水中的浓度分别达到 (17.07 ± 0.23) 和 (2.39 ± 0.94) $\mu\text{g/L}$,是潜在生物可利用性相对较高的金属,在白洋淀这样高有机质含量的沉积物中应给予更多关注。

5 附录

附图I~IV和附表I见电子版(DOI: 10.18307/2022.0614)。

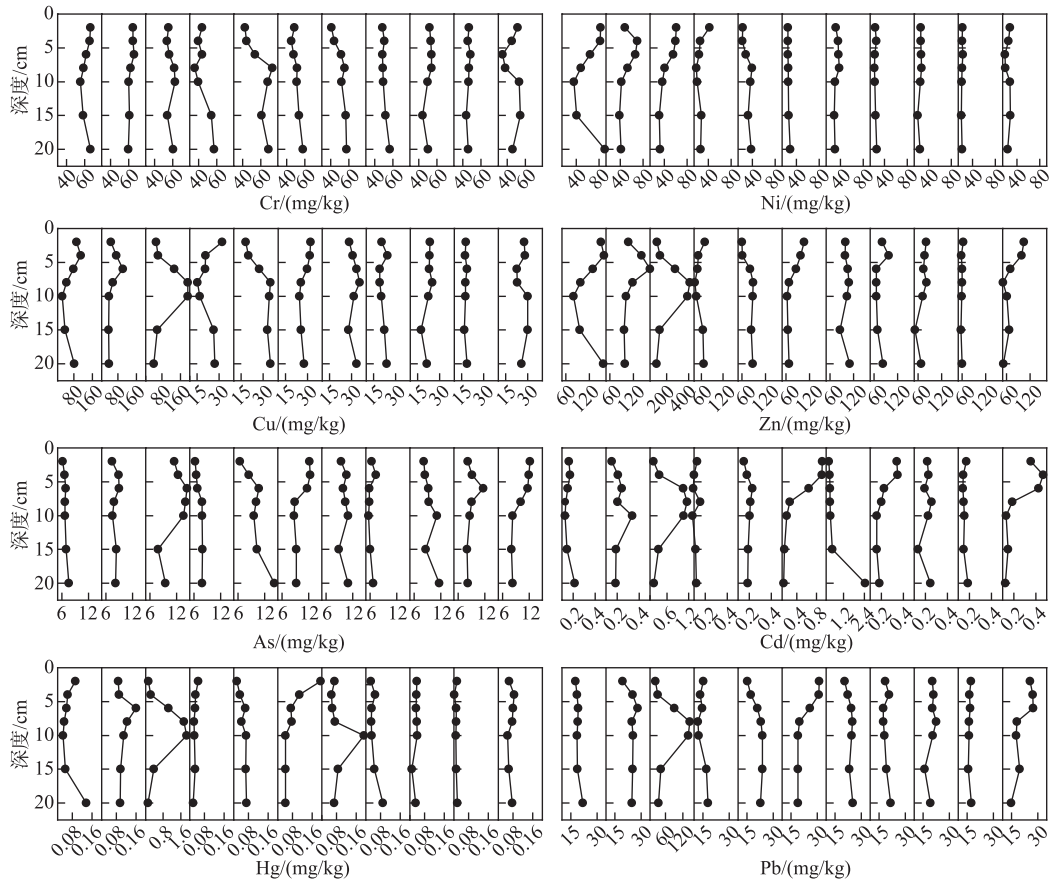
6 参考文献

- [1] Zhang M, Kong FX. The process, spatial and temporal distributions and mitigation strategies of the eutrophication of Lake Chaohu (1984–2013). *J Lake Sci*, 2015, **27**(5): 791-798. DOI: 10.18307/2015.0505. [张民, 孔繁翔. 巢湖富营养化的历程、空间分布与治理策略(1984—2013年). 湖泊科学, 2015, **27**(5): 791-798.]
- [2] Tong Y, Zhang W, Wang X *et al.* Decline in Chinese lake phosphorus concentration accompanied by shift in sources since 2006. *Nature Geoscience*, 2017, **10**(7): 507-511. DOI: 10.1038/ngeo2967
- [3] Huang JC, Zhang YJ, Arhonditsis GB *et al.* How successful are the restoration efforts of China's lakes and reservoirs? *Environment International*, 2019, **123**: 96-103. DOI: 10.1016/j.envint.2018.11.048.
- [4] Liu C, Fan CX, Shen QS *et al.* Effects of riverine suspended particulate matter on post-dredging metal re-contamination across the sediment-water interface. *Chemosphere*, 2016, **144**: 2329-2335. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.010.
- [5] Fan CX. Advances and prospect in sediment-water interface of lakes: A review. *J Lake Sci*, 2019, **31**(5): 1191-1218. DOI: 10.18307/2019.0514. [范成新. 湖泊沉积物-水界面研究进展与展望. 湖泊科学, 2019, **31**(5): 1191-1218.]
- [6] Saup CM, Williams KH, Rodríguez-Freire L *et al.* Anoxia stimulates microbially catalyzed metal release from Animas River sediments. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017, **19**(4): 578-585. DOI: 10.1039/c7em00036g.
- [7] Liu C, Shen QS, Zhou QL *et al.* Precontrol of algae-induced black blooms through sediment dredging at appropriate depth in a typical eutrophic shallow lake. *Ecological Engineering*, 2015, **77**: 139-145. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2015.01.030.
- [8] Shen QS, Zhou QL, Shao SG *et al.* Estimation of *in situ* sediment nutrients release at the submerged plant induced black bloom area in Lake Taihu. *J Lake Sci*, 2014, **26**(2): 177-184. DOI: 10.18307/2014.0202. [申秋实, 周麒麟, 邵世光等. 太湖草源性“湖泛”水域沉积物营养盐释放估算. 湖泊科学, 2014, **26**(2): 177-184.]
- [9] Schroeder H, Duester L, Fabricius AL *et al.* Sediment water (interface) mobility of metal(loid)s and nutrients under undisturbed conditions and during resuspension. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **394**: 122543. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122543.

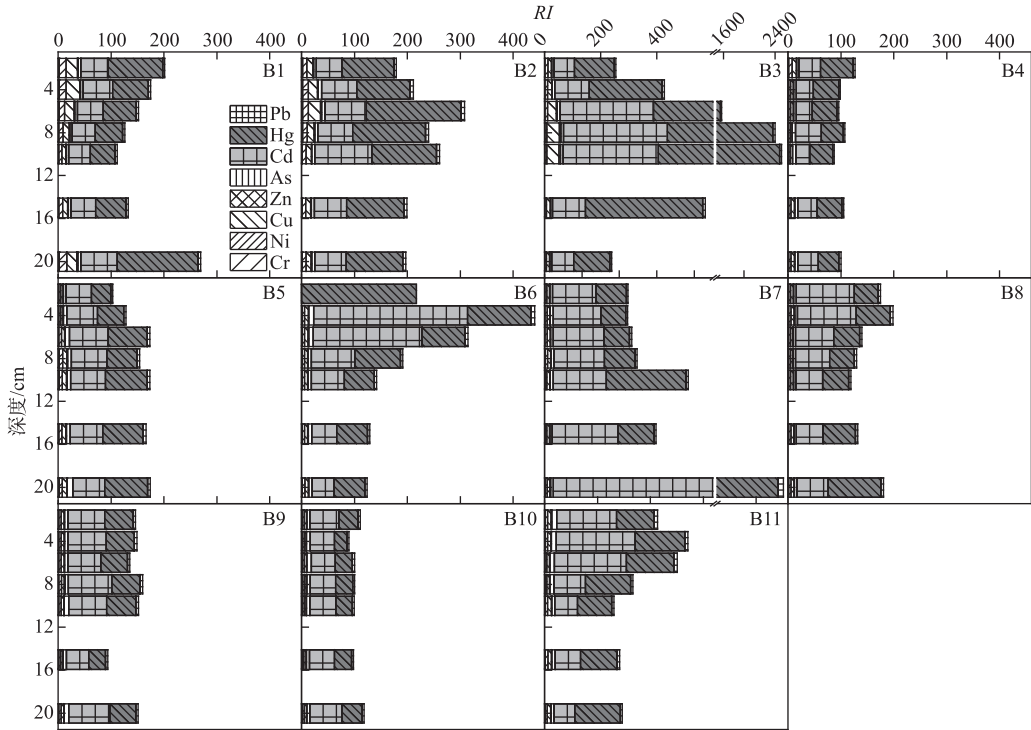
- [10] Remaili TM, Yin NY, Bennett WW *et al.* Contrasting effects of bioturbation on metal toxicity of contaminated sediments results in misleading interpretation of the AVS-SEM metal-sulfide paradigm. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2018, **20**(9): 1285-1296. DOI: 10.1039/c8em00266e.
- [11] Qin BQ, Gao G, Zhu GW *et al.* Lake eutrophication and its ecosystem response. *Chinese Science Bulletin*, 2013, **58**(10): 855-864. [秦伯强, 高光, 朱广伟等. 湖泊富营养化及其生态系统响应. 科学通报, 2013, **58**(10): 855-864.]
- [12] Zhu GW, Xu H, Zhu MY *et al.* Changing characteristics and driving factors of trophic state of lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River in the past 30 years. *J Lake Sci*, 2019, **31**(6): 1510-1524. DOI: 10.18307/2019.0622. [朱广伟, 许海, 朱梦圆等. 三十年来长江中下游湖泊富营养化状况变迁及其影响因素. 湖泊科学, 2019, **31**(6): 1510-1524.]
- [13] Strom D, Simpson SL, Batley GE *et al.* The influence of sediment particle size and organic carbon on toxicity of copper to benthic invertebrates in oxic/suboxic surface sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, **30**(7): 1599-1610. DOI: 10.1002/etc.531.
- [14] Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 1980, **14**(8): 975-1001. DOI: 10.1016/0043-1354(80)90143-8.
- [15] Jr Burton GA, Nguyen LTH, Janssen C *et al.* Field validation of sediment zinc toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, **24**(3): 541-553. DOI: 10.1897/04-031R.1.
- [16] Liu C, Kong M, Zhang L *et al.* Metal bioavailability during the periodic drying and rewetting process of littoral anoxic sediment. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, **20**(7): 2949-2959. DOI: 10.1007/s11368-020-02634-y.
- [17] Wang ZS, Yin L, Qin XH *et al.* Integrated assessment of sediment quality in a coastal lagoon (Maluan Bay, China) based on AVS-SEM and multivariate statistical analysis. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **146**: 476-487. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.07.005.
- [18] Yi YJ, Lin CQ, Tang CH. Hydrology, environment and ecological evolution of Lake Baiyangdian since 1960s. *J Lake Sci*, 2020, **32**(5): 1333-1347. DOI: 10.18307/2020.0500. [易雨君, 林楚翘, 唐彩红. 1960s 以来白洋淀水文、环境、生态演变趋势. 湖泊科学, 2020, **32**(5): 1333-1347.]
- [19] Tong JK. Analysis of water quality characteristics and nutrient status in Baiyang Lake in recent ten years [Dissertation]. Baoding: Hebei University, 2020. [佟霁坤. 近十年白洋淀水质特征及营养状态分析 [学位论文]. 保定: 河北大学, 2020.]
- [20] Zhang M, Gong ZN, Zhao WJ *et al.* Landscape pattern change and the driving forces in Baiyangdian wetland from 1984 to 2014. *Acta Ecologica Sinica*, 2016, **36**(15): 4780-4791. [张敏, 宫兆宁, 赵文吉等. 近30年来白洋淀湿地景观格局变化及其驱动机制. 生态学报, 2016, **36**(15): 4780-4791.]
- [21] Du YH, Liu C, Chen KN *et al.* Occurrence and internal loadings of nitrogen and phosphorus in the sediment of Lake Baiyangdian. *J Lake Sci*, 2018, **30**(6): 1537-1551. DOI: 10.18307/2018.0606. [杜奕衡, 刘成, 陈开宁等. 白洋淀沉积物氮磷赋存特征及其内源负荷. 湖泊科学, 2018, **30**(6): 1537-1551.]
- [22] Gao QS, Jiao LX, Yang L *et al.* Occurrence and ecological risk assessment of typical persistent organic pollutants in Baiyangdian Lake. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1616-1627. DOI: 10.13227/j.hjxx.201707190. [高秋生, 焦立新, 杨柳等. 白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估. 环境科学, 2018, **39**(4): 1616-1627.]
- [23] Gao QS, Tian ZQ, Jiao LX *et al.* Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in Baiyangdian Lake. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2019, **9**(1): 66-75. [高秋生, 田自强, 焦立新等. 白洋淀重金属污染特征与生态风险评价. 环境工程技术学报, 2019, **9**(1): 66-75.]
- [24] Bai JH, Zhao QQ, Lu QQ *et al.* Profile distribution of soil heavy metals in the paludification region of Baiyangdian Lake—A case study of Shaochedian Lake. *Wetland Science*, 2013, **11**(2): 271-275. [白军红, 赵庆庆, 卢琼琼等. 白洋淀沼泽化区域土壤重金属含量的剖面分布特征——以烧车淀为例. 湿地科学, 2013, **11**(2): 271-275.]
- [25] Li BC, He LS, Yang M *et al.* Speciation and vertical distribution of heavy metals in sediments of Baiyangdian Lake. *Environmental Science*, 2012, **33**(7): 2376-2383. DOI: 10.13227/j.hjxx.2012.07.040. [李必才, 何连生, 杨敏等. 白洋淀底泥重金属形态及竖向分布. 环境科学, 2012, **33**(7): 2376-2383.]
- [26] Zhao Y, Dong LM, Zhang YP *et al.* Speciation distribution and pollution assessment of heavy metals in sediment of Baiyangdian Lake. In: *Agricultural Environment and Ecological Security—Proceedings of the Fifth National Symposium on Agricultural Environmental Science*, Nanjing, 2013: 529-537. [赵钰, 董黎明, 张艳萍等. 白洋淀沉积物中重金属的形

- 态分布及污染评价. 农业环境与生态安全——第五届全国农业环境科学学术研讨会论文集, 南京, 2013: 529-537.]
- [27] Xue PY, Zhao QL, Wang YQ *et al.* Distribution characteristics of heavy metals in sediment-submerged macrophyte-water systems of Lake Baiyangdian. *J Lake Sci*, 2018, **30**(6): 1525-1536. DOI: 10.18307/2018.0605. [薛培英, 赵全利, 王亚琼等. 白洋淀沉积物—沉水植物—水系统重金属污染分布特征. 湖泊科学, 2018, **30**(6): 1525-1536.]
- [28] Hsieh YP, Yang CH. Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments. *Limnology and Oceanography*, 1989, **34**(6): 1126-1130. DOI: 10.4319/lo.1989.34.6.1126.
- [29] Editorial Board of Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China eds. Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods: 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. [国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法: 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.]
- [30] Rauret G, López-Sánchez JF, Sahuquillo A *et al.* Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, **1**(1): 57-61. DOI: 10.1039/a807854h.
- [31] USEPA. Method 200.7: Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry. USEPA, Washington, D.C., 2001.
- [32] USEPA. Test Method 6020B: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. USEPA, Washington, D.C., 2014.
- [33] Wei FS, Chen JS, Wu YY eds. Background value of soil elements in China. Beijing: China Environmental Science Press, 1990. [魏复盛, 陈静生, 吴燕玉. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.]
- [34] USEPA. The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States: National Sediment Quality Survey (Second Edition), EPA-823-R-04-007, Washington, DC: Environmental Protection Agency, Office of Water, 2004.
- [35] Sadeghi S, Harchegani MK, Younesi H. Suspended sediment concentration and particle size distribution, and their relationship with heavy metal content. *Journal of Earth System Science*, 2012, **121**(1): 63-71. DOI: 10.1007/s12040-012-0143-4.
- [36] Yang JW, Holbach A, Wilhelms A *et al.* Identifying spatio-temporal dynamics of trace metals in shallow eutrophic lakes on the basis of a case study in Lake Taihu, China. *Environmental Pollution*, 2020, **264**: 114802. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114802.
- [37] Miranda LS, Wijesiri B, Ayoko GA *et al.* Water-sediment interactions and mobility of heavy metals in aquatic environments. *Water Research*, 2021, **202**: 117386. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117386.
- [38] Ciutat A, Weber O, Gérino M *et al.* Stratigraphic effects of tubificids in freshwater sediments: A kinetic study based on X-ray images and grain-size analysis. *Acta Oecologica*, 2006, **30**(2): 228-237. DOI: 10.1016/j.actao.2006.04.004.
- [39] Yin HB, Fan CX, Cai YJ. Distribution characteristic and correlation of AVS and SEM in surface sediments of Lake Taihu. *J Lake Sci*, 2008, **20**(5): 585-590. DOI: 10.18307/2008.0506. [尹洪斌, 范成新, 蔡永久. 太湖表层沉积物 AVS 与 SEM 分布特征及相互关系. 湖泊科学, 2008, **20**(5): 585-590.]
- [40] Liu C, Shao SG, Zhang L *et al.* Sulfur development in the water-sediment system of the algae accumulation embay area in lake Taihu. *Water*, 2019, **11**(9): 1817. DOI: 10.3390/w11091817.
- [41] Kalff J ed. *Limnology: inland water ecosystems*. Upper Saddle River, USA: Prentice Hall, 2001.
- [42] Zhang JH, Zheng BG, Zhang JB *et al.* Analysis on the distribution characteristics of pollutants in the sediment of Taihu Lake. *Environmental Chemistry*, 2011, **30**(5): 1047-1048. [张建华, 郑宾国, 张继彪等. 太湖底泥污染物分布特征分析. 环境化学, 2011, **30**(5): 1047-1048.]
- [43] Wang P, Lu SY, Wang DW *et al.* Nitrogen, phosphorous and organic matter spatial distribution characteristics and their pollution status evaluation of sediments nutrients in lakeside zones of Taihu Lake. *China Environmental Science*, 2012, **32**(4): 703-709. [王佩, 卢少勇, 王殿武等. 太湖湖滨带底泥氮、磷、有机质分布与污染评价. 中国环境科学, 2012, **32**(4): 703-709.]
- [44] Yang GZ, Yuan WN, Ma HZ *et al.* Status quo of groundwater quality in Baiyangdian Lake watershed and its main influencing factors. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2021, **52**(4): 162-170. [杨戈芝, 袁卫宁, 马海珍等. 白洋

- 淀流域地下水水质现状及主要影响因素. 水利水电技术, 2021, 52(4): 162-170.]
- [45] Yin HB, Deng JC, Shao SG *et al.* Distribution characteristics and toxicity assessment of heavy metals in the sediments of Lake Chaohu, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 179(1/2/3/4): 431-442. DOI: 10.1007/s10661-010-1746-3.
- [46] Fang JQ, Qi C, Zhang XH *et al.* Spatial distribution and pollution evaluation of carbon, nitrogen, and phosphorus in sediments of Zhushan Bay at Taihu Lake. *Environmental Science*, 2019, 40(12): 5367-5374. DOI: 10.13227/j.hjlx.201905127. [方家琪, 祁闯, 张新厚等. 太湖竺山湾沉积物碳氮磷分布特征与污染评价. 环境科学, 2019, 40(12): 5367-5374.]
- [47] Hong ZQ, Xiong Y, Li Y *et al.* The spectra characterization on dissolved organic matter of submerged plant decomposition in Lake Baiyangdian. *Acta Ecologica Sinica*, 2016, 36(19): 6308-6317. DOI: 10.5846/stxb201407111412. [洪志强, 熊瑛, 李艳等. 白洋淀沉水植物腐解释放溶解性有机物光谱特性. 生态学报, 2016, 36(19): 6308-6317.]
- [48] Hu XM, Cui J, Pei YS. Organic matter characteristics of sediment in Lake Baiyangdian in autumn-winter alternate season. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(4): 636-646. [胡晓明, 崔骏, 裴元生. 秋冬交替季节白洋淀沉积物有机质特性研究. 环境科学研究, 2019, 32(4): 636-646.]
- [49] Shen QS, Zhou QL, Shang JG *et al.* Beyond hypoxia: Occurrence and characteristics of black blooms due to the decomposition of the submerged plant *Potamogeton crispus* in a shallow lake. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(2): 281-288. DOI: 10.1016/S1001-0742(13)60452-0.
- [50] Li YP, Wang JW, Jiang L *et al.* The driving force of sediment suspension on sediment-water interface in shallow lakes. *J Lake Sci*, 2017, 29(1): 43-51. DOI: 10.18307/2017.0105. [李一平, 王建威, 姜龙等. 浅水湖泊动力作用下水——土界面底泥起悬驱动力野外观测. 湖泊科学, 2017, 29(1): 43-51.]
- [51] Wallis I, Prommer H, Berg M *et al.* The River-groundwater interface as a hotspot for arsenic release. *Nature Geoscience*, 2020, 13(4): 288-295. DOI: 10.1038/s41561-020-0557-6.
- [52] Emili A, Koron N, Covelli S *et al.* Does Anoxia affect mercury cycling at the sediment-water interface in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea)—Incubation experiments using benthic flux Chambers. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(2): 194-204. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2010.11.019.
- [53] He YH, Song N, Jiang HL. Effects of dissolved organic matter leaching from macrophyte litter on black water events in shallow lakes. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(10): 9928-9939. DOI: 10.1007/s11356-018-1267-0.
- [54] Liu C, Shao SG, Fan CX *et al.* Pollution status and risk assessment of heavy metal in the sediment of the severe polluted confluence area of Lake Chaohu. *China Environmental Science*, 2014, 34(4): 1031-1037. [刘成, 邵世光, 范成新等. 巢湖重污染汇流湾沉积物重金属污染特征及风险评价. 中国环境科学, 2014, 34(4): 1031-1037.]
- [55] Yu H, Zhang WB, Yu JP. Distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Hongze Lake. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2011, 32(2): 437-444. DOI: 10.13227/j.hjlx.2011.02.035. [余辉, 张文斌, 余建平. 洪泽湖表层沉积物重金属分布特征及其风险评价. 环境科学, 2011, 32(2): 437-444.]
- [56] Campana O, Blasco J, Simpson SL. Demonstrating the appropriateness of developing sediment quality guidelines based on sediment geochemical properties. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7483-7489. DOI: 10.1021/es4009272.
- [57] Mao X, Liu LJ, Song L *et al.* A 70 year sedimentary record of eco-environment changes in Baiyangdian Lake and its influencing factors. *Earth Science*, 2021, 46(7): 2609-2620. [毛欣, 刘林敬, 宋磊等. 白洋淀近70年生态环境演化过程及影响因素. 地球科学, 2021, 46(7): 2609-2620.]

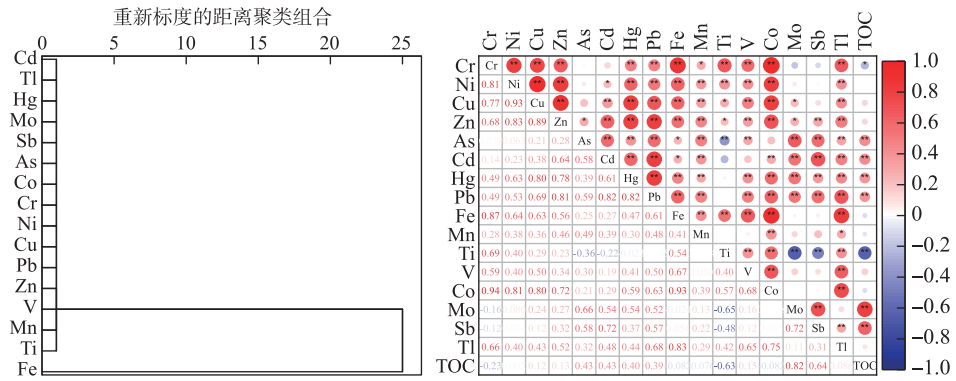


附图 I 沉积物重金属含量垂向分布特征(每种金属自左至右依次为 B1~B11 点)
 Attached Fig. I Vertical distribution characteristics of heavy metal concentrations in the sediment
 (From left to right for each metal; sites B1 to B11)



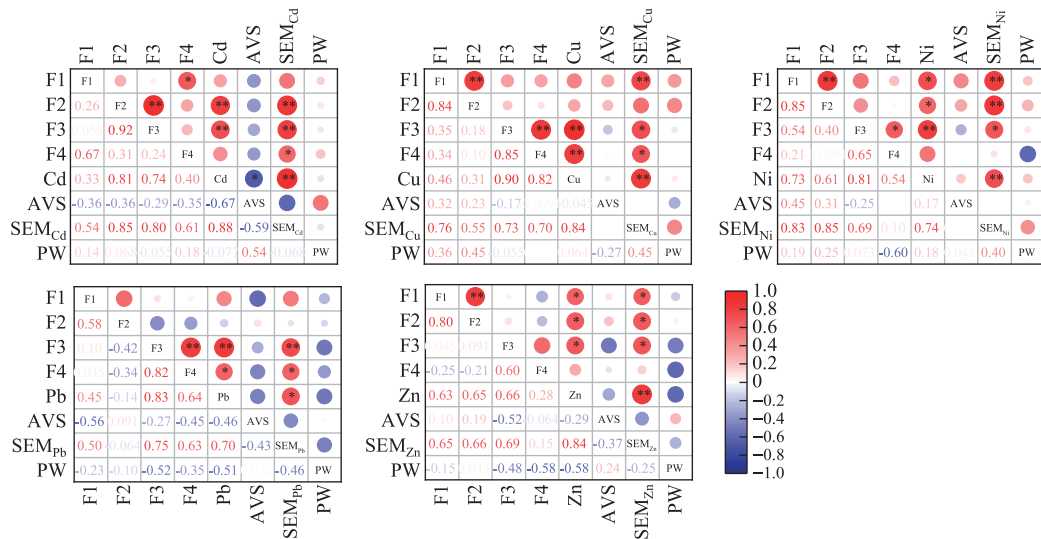
附图 II 沉积物重金属潜在生态风险指数 (RI) 垂向分布特征

Attached Fig. II Vertical distribution characteristics of potential ecological risk index (RI) values of heavy metals in the sediments



附图 III 白洋淀沉积物重金属聚类分析及相关性分析 (* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$)

Attached Fig. III Cluster analysis and correlation analysis of heavy metals in the sediment of Lake Baiyangdian



附图IV 白洋淀沉积物重金属形态与 AVS、SEM 相关性分析 (* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$; F1、F2、F3、F4 代表金属各形态; Cd、Cu、Ni、Pb、Zn 代表沉积物各金属总量; PW 代表间隙水中金属浓度)

Attached Fig. IV Correlation analysis of heavy metal fractions, AVS, and SEM in the sediment of Lake Baiyangdian (* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$; F1, F2, F3, F4 mean the fractions of metals; Cd, Cu, Ni, Pb, Zn mean the total content of metals in the sediment; PW means the concentration of metals in the pore water)

附表 I 白洋淀表层 10 cm 沉积物重金属 (mg/kg) 和总有机碳 (TOC) 含量^a
 Attached Tab. I Heavy metal concentrations (mg/kg) and TOC content in the surface 10 cm sediments of Lake Baiyangdian

点位	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb	Fe	Mn	Ti	V	Co	Mo	Sb	Tl	TOC/%
B1	61.60	62.51	71.91	122.42	6.58	0.15	0.06	18.61	29740.62	479.88	3641.24	74.95	10.79	0.75	1.05	0.41	1.47
B2	63.67	55.88	64.92	125.94	8.09	0.23	0.11	24.50	34042.05	630.19	3610.00	79.88	12.50	1.35	1.19	0.45	2.85
B3	57.92	50.75	127.33	266.49	13.18	0.78	1.00	86.24	34594.61	641.45	3273.27	80.03	14.08	3.47	1.87	0.51	4.79
B4	40.41	26.20	21.14	51.88	7.04	0.11	0.04	13.65	21107.27	455.01	2703.88	66.46	7.53	1.65	1.26	0.32	4.99
B5	56.23	30.03	26.96	75.32	9.03	0.20	0.05	20.05	32936.30	648.45	3401.94	81.56	11.39	1.09	1.30	0.46	2.22
B6	48.69	25.55	28.70	83.56	10.75	0.59	0.10	25.32	27827.12	375.24	2892.00	86.28	9.23	3.88	1.98	0.43	5.76
B7	48.69	34.71	31.98	102.87	10.22	0.41	0.09	23.22	28453.94	605.26	2665.12	77.25	9.85	5.04	2.09	0.42	5.98
B8	49.28	23.72	20.73	74.89	6.14	0.26	0.05	18.48	28060.51	404.15	3508.04	73.05	9.05	0.90	1.81	0.44	2.39
B9	52.62	26.87	23.38	76.89	9.25	0.22	0.05	20.91	31187.86	542.58	3156.57	72.76	9.99	1.59	1.87	0.45	3.33
B10	46.84	22.05	17.86	59.85	9.32	0.15	0.03	16.57	28354.73	612.21	3278.65	74.09	8.79	0.84	1.24	0.42	1.47
B11	44.46	24.02	26.30	76.80	10.82	0.31	0.07	23.13	27532.06	610.42	2288.45	71.48	8.54	6.41	3.40	0.39	5.64
最大值	72.81	82.68	191.97	409.75	14.39	1.16	1.86	144.50	41729.37	977.67	3757.12	103.54	17.93	11.72	7.10	0.59	6.59
最小值	34.75	19.32	15.34	41.70	5.61	0.09	0.02	12.15	18583.29	355.46	1893.76	61.52	6.91	0.54	0.94	0.29	1.29
均值	52.60	35.83	43.49	104.01	8.96	0.31	0.16	26.75	29630.50	539.44	3213.07	76.63	10.32	2.06	1.57	0.43	3.53
C_V^b	0.14	0.41	0.77	0.57	0.23	0.66	1.79	0.75	0.13	0.19	0.14	0.07	0.18	0.95	0.43	0.11	0.50
背景值	68.3	30.8	21.8	78.4	13.6	0.094	0.036	21.5	28200	608	3600	73.2	12.4	0.7	1.22	0.447	1.53

^a 各点位金属含量为表层 0~2、2~4、4~6、6~8、8~10 cm 含量均值, 最大值和最小值统计了所有点位 0~2、2~4、4~6、6~8、8~10 cm 分析结果; ^b C_V , 变异系数.