

城市污染河道沉积物中 AVS 与 Cr 的生物积累研究

利锋^{1,2,3}, 温琰茂^{2*}, 朱娉婷^{4,5}, 金辉², 宋巍巍², 戴睿志²

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640; 2. 中山大学环境科学与工程学院, 环境污染控制与修复广东省重点实验室, 广州 510275; 3. 嘉应学院环境工程研究所, 梅州 514015; 4. 北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871; 5. 北京大学深圳研究生院, 深圳 518055)

摘要: 研究区域为珠江三角洲一条典型城市污染河道, 采集了 13 个站位沉积物、上覆水、间隙水及底栖动物样品进行分析. 阐述了酸挥发性硫化物(acid volatile sulfide, AVS)与沉积物、上覆水、间隙水中的Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ), 以及寡毛纲底栖动物水丝蚓(*Limnodrilus* sp.)体内 Cr 含量的关系; 围绕“Cr 假设”, 探讨了城市重污染河道 AVS 与 Cr 的生物有效性的关系, 以拓宽 AVS 作为沉积重金属生物毒性判据的应用范围. 各站位沉积物总 Cr 均值为 329.57 mg/kg, 是背景值的 9.4 倍, 显示研究区域属于重度 Cr 污染区; 沉积物及上覆水Cr(Ⅵ)均较低, 表明其中的铬大部分为Cr(Ⅲ). 研究区域 AVS 较高(均值为 650.38 mg/kg), 间隙水总 Cr 含量较低(均值为 68.42 $\mu\text{g/L}$). 除了 Z1 站位外, 间隙水Cr(Ⅵ)均低于检出限, 表明在 AVS 值较高的站位间隙水Cr(Ⅵ)很低. 各站位水丝蚓体内总 Cr 含量(以 DW 计)为 12.46 ~ 38.99 mg/kg, 均值为 25.85 mg/kg, 高于类似研究的结果, 证明水丝蚓体内 Cr 的积累较明显. 进一步分析发现水丝蚓体内 Cr 含量与间隙水总 Cr 显著相关($r = 0.614$, $p < 0.05$), 因间隙水总 Cr 主要分为Cr(Ⅲ), 故在 Cr 污染严重的城市河流中, 间隙水中的Cr(Ⅲ)对生物体的毒害作用不能忽视.

关键词: 城市污染河道; 沉积物; AVS; Cr; 生物积累

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0875-07

Acid Volatile Sulfide and Bioaccumulation of Cr in Sediments from a Municipal Polluted River

LI Feng^{1,2,3}, WEN Yan-mao², ZHU Ping-ting^{4,5}, JIN Hui², SONG Wei-wei², DAI Rui-zhi²

(1. School of Environmental Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Environmental Pollution and Remediation Technology of Guangdong Province, School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 3. The Research Institute of Environmental Engineering, Jiaying College, Meizhou 514015, China; 4. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 5. Shenzhen Graduate School of Peking University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Samples of sediment, overlying water, pore water, and benthic invertebrate were collected at 13 stations along a typical municipal polluted river in the Pearl River Delta. The samples were analyzed to study relationships between acid volatile sulfide (AVS) versus Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) in sediment, overlying water, and pore water as well as Cr in *Limnodrilus* sp.. Based on the “Cr hypothesis”, the relationship between AVS and bioavailability of Cr in heavily polluted areas was explored to extend the utility of AVS measurements as sediment assessments. The mean value of total Cr in sediment was 329.57 mg/kg, which was 9.4 times of background value (35 mg/kg). The result indicated that the study area has been seriously polluted by Cr. The concentrations of Cr(Ⅵ) in sediment and overlying water were low, indicating that most of Cr was in the form of Cr(Ⅲ). In the study area, the value of AVS was relatively high with an average value of 650.38 mg/kg, while Cr in the pore water was low with the average of 68.42 $\mu\text{g/L}$. Cr(Ⅵ) in the pore water was below the detection limit except at Z1 station. The range of Cr concentrations in *Limnodrilus* sp. was from 12.46 mg/kg to 38.99 mg/kg of dried weight, with the average of 25.85 mg/kg, which was higher than other similar results in the literature. The result showed that the amount of Cr accumulation in *Limnodrilus* sp. was significant. A further analysis showed a significant correlation between Cr in *Limnodrilus* sp. and Cr in the pore water ($r = 0.614$, $p < 0.05$). Since most of Cr in pore water was in the form of Cr(Ⅲ), the toxicity of Cr(Ⅲ) in pore water to organism can not be neglected in the heavily polluted river.

Key words: municipal polluted river; sediments; acid volatile sulfide(AVS); Cr; bioaccumulation

沉积物中酸挥发性硫化物(acid volatile sulfide, AVS)对水体重金属生物有效性的重要影响已经得到了比较广泛的认可^[1, 2], 美国国家环保局(USEPA)已将该理论作为制定沉积物质量基准的重要依据^[3]. 该理论认为: 当 AVS 大于同步提取金属(simultaneous extracted metals, SEM)时, 具有反应活

性的沉积重金属大部分以金属硫化物的形式存在,

收稿日期: 2008-05-24; 修订日期: 2008-08-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(40071074); 广东省科技计划项目(2006B13501008)

作者简介: 利锋(1975 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为污染沉积物生态危害及修复, E-mail: Lifeng2@mail2.sysu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: eeswym@mail.sysu.edu.cn

没有生物毒性,因此同步提取金属和 AVS 的相对值 (SEM-AVS 或 SEM/AVS) 可作为表征沉积重金属生物有效性的重要参数,据此可判断沉积重金属是否具有生物毒性^[1~3].

但是 AVS 相关理论在实际运用中存在一个很大的缺陷:主要考虑 Cu、Ni、Pb、Zn、Cd 这 5 种二价重金属,而污染沉积物中存在的重金属通常不止这 5 种(例如虽然 Cr 污染很普遍但早期 AVS 理论并没有这方面的论述),在这种情况下,该判据不能完整地反映真实污染状况^[3]. 由于这个原因, Cr 与 AVS 的关系在近年来受到了重视^[4~6]. 但是这方面的研究存在一个很大的困难: Cr 在水体的形态变化及与硫化物结合的规律与二价重金属有很大差别,一般情况下 Cr 与 AVS 不会反应生成难溶的金属硫化物^[7]. 2004 年之前,关于 AVS 与 Cr 关系的实证研究几乎是空白,研究者们只是从理论上推出一个“Cr 假设”(Cr hypothesis)^[4~6],“Cr 假设”主要基于下述假定: Cr(Ⅲ)比 Cr(Ⅵ)的溶解性与毒性小得多(因而在大部分情况下,可忽略 Cr(Ⅲ)的生物毒性); Cr(Ⅵ)在还原条件下(例如在缺氧沉积物中)是不稳定的.“Cr 假设”认为:如果有高于检测限的 AVS 存在(表明沉积物处于还原状态),则沉积物 Cr 基本为 Cr(Ⅲ),间隙水总 Cr 含量极低,此时沉积物 Cr 不具有生物毒性. Besser 等^[4]和 Berry 等^[5]分别对淡水沉积物及海洋沉积物中 AVS 与 Cr 关系进行了报道,研究结果与“Cr 假设”基本相符. 上述 2 个研究均基于室内模拟实验,Becker 等^[6]和 Martello 等^[8]对美国 Hackensack 河进行了野外调查,研究结果证明“Cr 假设”与实际情况基本相符.

迄今为止,对于 Cr 污染严重且处于严重缺氧状态的重污染河流中 AVS 与 Cr 的生物有效性关系的研究鲜见报道. 本研究围绕“Cr 假设”,探讨了城市重污染河道 AVS 与 Cr 的生物有效性的关系,以拓宽 AVS 作为沉积重金属生物毒性判据的应用范围.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

佛山水道是流经佛山市中心的唯一河流,具有纳污、航运、泄洪和灌溉等多种功能,对佛山的经济社会发展起重要作用,被誉为是佛山市的母亲河. 随着佛山经济的快速发展,佛山水道显得不堪重负,2005 年 7 月对该区域采样监测结果表明其沉积重金属在大多数采样站位均较高,超过评价标准(GB 4284-84)的现象很普遍^[9].

1.2 样品采集

根据 2005 年 7 月对佛山水道水质和底质污染状况调查的结果,2006 年 8 月选择了 13 个站位重新进行采样,各采样站位的具体位置见图 1.

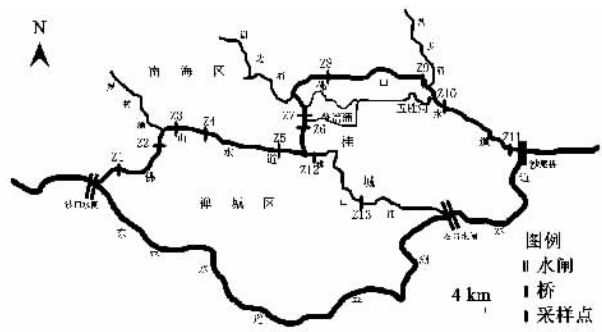


图 1 各采样站位位置

Fig.1 Locations of the sampling stations

沉积物、上覆水和底栖动物样品均采用自制柱状采样器采集. 沉积物样品采集:每个站位平行采集 3 根柱状样,取表层 10 cm 样品,置于预充 N_2 的聚乙烯样品袋中,立即密封并置冰水中,运回实验室后,0~4℃条件下原样保存,2 周内测完;底栖动物样品采集:在各采样站位先采集 2 个柱样,现场粗测底栖动物种类和数量,后平行采集 3 根柱状样,现场用胶塞塞住两端,加封口胶封装,置于冰水中,带回实验室进行分析;上覆水样品采集:用柱状采样器把表层沉积物和其上覆水一起采集至船上,静置 30 min 后,用虹吸管吸取距表层沉积物 5~10 cm 之间的上覆水;间隙水制备:采用低温离心法(5 000 r/min, 4℃, 20 min)^[10].

1.3 分析方法

现场测量的指标为 Eh 及透明度. Eh 采用便携式氧化还原电位计现场测量;透明度采用塞氏盘法^[11]测量. 其余指标测量方法如下.

(1)沉积物指标 AVS 和 SEM_{Cr} 测定采用氮载气冷酸溶硫化物法(the purge-and-trap method)^[12, 13],过程如下:通高纯 N_2 完全驱除装置中的氧气,称取 2~5 g 湿沉积物投入内盛 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液的反应瓶,经磁力搅拌,生成的 H_2S 随 N_2 载气转移到内含 0.5 mol/L NaOH 溶液的吸收瓶中,之后用亚甲蓝法测 AVS. 反应瓶内溶液经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,用等离子发射光谱 ICP (ICP-AES Perkin Elmer, Optima 5300, DV)测定滤液中 SEM_{Cr} . 以二苯碳酰二肼分光光度法(GB 7467-87)测定滤液中 Cr(Ⅵ). 沉积物样品风干后过 100 目尼龙筛,用 HNO_3 -HCl- H_2O_2 法消解

后(USEPA Method 3050B)以 ICP-AES 测定总 Cr. 粒径组成测定采用沉吸法. OC 测定采用灼烧法: 样品置马弗炉中(550℃, 3.5 h), 以灼烧前后重量差为烧失量(LOI), LOI 乘以 0.58 即得到 OC^[14].

(2)上覆水指标 用于测 DO 的水样, 以溶氧瓶现场采集并加 MnSO₄ 和碱性碘化钾固定, 实验室内以碘量法测定. 用于测总 Cr 的水样, 现场加 HNO₃ 至 pH < 2, 实验室内以 HNO₃-H₂SO₄ 消解(GB 7466-87), 用 ICP-AES 测定. 用于测Cr(VI)的水样, 现场以 NaOH 调至 pH 约为 8, 实验室内以 0.45 μm 滤膜过滤后, 用二苯碳酰二肼分光光度法(GB 7467-87)测定.

(3)间隙水指标 测定方法同上覆水.

(4)水丝蚓 Cr 含量 在实验室内将柱状样经 40 目分样筛筛后, 放入白瓷盘中拣出底栖动物, 以高纯水(Milli-Q)冲洗后用 70% 酒精固定, 经镜检、计数、干燥、称重, 得出丰度和生物量^[2]. 然后将水丝蚓挑

拣出来, 以 HNO₃-HClO₄ 法消煮后, 用 ICP-AES 测定.

(5)质量控制 所有玻璃和塑料用具均用 10% HNO₃ (体积分数)浸泡 24 h 以上, 以纯水冲洗后, 用高纯水淋洗. 分析过程中加入国家标准物质(GBW07301a; GSB G 62017-90 2401)进行分析质量控制, 回收率均在国家标准参比物质的允许范围内.

1.4 数据处理

数据处理采用 SPSS 14.0 及 Excel 2003. 进行相关分析的数据处理步骤如下: 先用 SPSS 非参数分析中的 K-S 法进行正态分布检验, 对于满足正态分布的变量, 采用 Pearson 相关分析法, 对于不满足正态分布的变量, 则采用 Spearman 相关分析法.

2 结果

各采样站位相关理化指标监测结果见表 1, 沉积物、上覆水、间隙水中各种形态的 Cr 及水丝蚓体内 Cr 含量见表 2.

表 1 各采样站位相关理化指标监测结果¹⁾

Table 1 Monitoring results of some environmental index at sampling stations

站位	粒径组成/%			沉积物 pH	沉积物 Eh /mV	上覆水 Eh /mV	上覆水 DO /mg·L ⁻¹	沉积物 OC/%
	砂 (粒径 > 50 μm)	粉砂 (2 μm < 粒径 < 50 μm)	粘粒 (粒径 < 2 μm)					
Z1	10.36	42.08	47.56	7.54	-13	46	3.3	5.16
Z2	81.02	9.75	9.23	6.98	-171	-140	0	1.57
Z3	74.63	13.03	12.34	6.91	-107	-15	0.2	2.94
Z4	83.14	8.87	7.99	6.84	-161	-121	0	5.55
Z5	4.49	62.33	33.18	6.87	-142	-124	0	8.41
Z6	56.75	27.64	15.61	6.76	-196	-171	0	4.06
Z7	11.01	61.36	27.63	6.62	-152	-131	0	7.58
Z8	46.45	32.23	21.32	6.59	-133	-21	0.1	3.39
Z9	17.84	54.17	27.99	6.60	-155	-117	0	5.86
Z10	48.56	32.83	18.61	6.67	-149	-129	0	5.05
Z11	94.97	1.23	3.80	6.86	-103	-20	0.1	1.20
Z12	48.61	31.66	19.73	6.46	-182	-165	0	3.24
Z13	72.79	15.51	11.70	6.57	-137	-19	0.1	2.90

1) 除了粒径组成测定的样品数为 2 个外, 其余指标的样本数均为 3 个, 表中所列数值为算术平均值

3 讨论

3.1 沉积物及上覆水 Cr

由表 2 可见, 各站位沉积物总 Cr 含量(以各站位均值为讨论对象, 下同)为 23.18 ~ 1 892.25 mg/kg, 均值为 329.57 mg/kg, 王春风等^[15]对广州市区河涌沉积物 Cr(总量)采样调查结果(均值)为 67.70 mg/kg; 丁振华等^[16]对上海黄浦江沉积物重金属的调查显示各站位沉积物 Cr(总量)的平均含量为 84.02 mg/kg. 根据文献^[17], 珠江(北江)沉

积物 Cr 背景值为 35 mg/kg. 本次调查的结果表明研究区域沉积物总 Cr 是背景值的 9.4 倍, 远高于广州市区河涌及上海黄浦江, 表明研究区域属于重度 Cr 污染区. SEM_{Cr} 为 10.45 ~ 509.30 mg/kg, 均值为 164.38 mg/kg; 表明沉积物中具有反应活性的 Cr 较多^[5].

水体中铬主要以 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ) 2 种价态存在, 两者的地球化学特性和生态毒性差别较大, Cr(Ⅵ) 的溶解性、移动性和生物毒性均远高于 Cr(Ⅲ)^[18]. Cr(Ⅵ)与 Cr(Ⅲ)是相互转化的, 二者之间的转化与 DO、Eh、OC、Fe、Mn 化合物等环境因素密切相关^[19].

表 2 沉积物、上覆水、间隙水及水丝蚓体内的 Cr(平均值 ± 标准差)

Table 2 Cr concentration in sediments, overlying waters, pore waters and *Limnodrilus* sp. (average ± standard deviation)

站位	沉积物 (n = 3)/mg·kg ⁻¹				上覆水 (n = 3) /μg·L ⁻¹		间隙水(n = 3)/μg·L ⁻¹		水丝蚓总 Cr ³⁾ /mg·kg ⁻¹
	AVS	总 Cr	SEM _{Cr}	Cr(VI) ²⁾	总 Cr	Cr(VI)	总 Cr	Cr(VI)	
Z1	23.18 ± 11.03	26.10 ± 6.75	10.45 ± 4.11	0.685 ± 0.202	312.66 ± 54.13	97.65 ± 21.56	173.78 ± 67.21	67.35 ± 15.37	38.99 ± 7.79
Z2	287.53 ± 80.32	103.84 ± 31.41	42.22 ± 3.38	ND	855.29 ± 342.51	31.77 ± 12.77	87.35 ± 31.27	ND ¹⁾	— ¹⁾
Z3	361.57 ± 88.60	405.88 ± 72.32	329.71 ± 43.83	ND	776.15 ± 178.23	69.24 ± 31.76	68.47 ± 26.76	ND	31.66
Z4	1 589.75 ± 581.21	528.33 ± 51.29	144.65 ± 59.28	ND	477.84 ± 271.10	ND	91.03 ± 37.87	ND	32.25 ± 13.17
Z5	357.17 ± 98.41	204.08 ± 47.23	67.70 ± 12.64	ND	389.96 ± 71.63	47.10 ± 19.39	56.56 ± 19.32	ND	23.65 ± 7.53
Z6	1 892.25 ± 413.80	445.19 ± 22.45	229.41 ± 27.77	ND	414.25 ± 39.83	ND	73.75 ± 27.92	ND	—
Z7	1 002.80 ± 428.29	1 070.86 ± 69.55	509.30 ± 112.94	ND	492.71 ± 87.95	ND	79.80 ± 15.45	ND	27.65 ± 12.10
Z8	296.95 ± 114.47	154.43 ± 17.30	21.63 ± 5.62	ND	277.98 ± 57.98	22.56 ± 10.92	58.94 ± 25.12	ND	12.46 ± 3.22
Z9	619.72 ± 112.74	616.93 ± 39.27	368.91 ± 69.47	ND	498.75 ± 201.37	53.52 ± 16.35	40.24 ± 13.40	ND	34.21
Z10	425.98 ± 120.89	479.04 ± 51.71	265.34 ± 73.78	ND	472.54 ± 79.87	31.76 ± 12.61	43.98 ± 17.73	ND	25.78
Z11	359.55 ± 79.46	45.19 ± 11.92	22.05 ± 7.64	ND	427.72 ± 172.74	23.76 ± 6.21	34.08 ± 13.65	ND	15.06 ± 4.21
Z12	846.71 ± 270.79	74.46 ± 6.21	48.98 ± 5.93	ND	569.06 ± 49.22	ND	39.47 ± 8.35	ND	26.41 ± 3.70
Z13	391.80 ± 122.26	130.09 ± 19.92	76.64 ± 22.51	ND	397.13 ± 101.37	43.13 ± 19.65	42.04 ± 11.73	ND	16.20 ± 5.74

1) “ND”表未检出(低于检出限),“—”表无数据;以“平均值 ± 标准差”形式表达的数据,经检验均服从正态分布;2) 参照文献[5]的做法,以酸提液(SEM)中的Cr(VI)近似表示沉积物中的Cr(VI);3) Z2 及 Z6 站位未发现底栖动物;Z3 及 Z9 站位所采样品数量只够 1 次分析之用,样品数为 1;Z10 站位样品数量只够 2 次分析之用,样品数为 2,所列数值为 2 个数的算术平均值;其余站位样品数为 3

由表 1 可见,除了 Z1 站位外,其余站位 DO 基本为 0,沉积物与上覆水处于还原状态;佛山水道中 OC 等还原剂比较充足,有利于Cr(Ⅲ)的形成.由表 2 可见,除了 Z1 站位外,沉积物及上覆水Cr(VI)均低,表明其中的铬大部分为Cr(Ⅲ),这与方宇翹等^[20]的研究结果相似.由表 2,上覆水总 Cr 为 277.98 ~ 855.29 μg/L,均值为 489.39 μg/L;沉积物总 Cr 含量远高于上覆水,揭示大量上覆水 Cr 形成 Cr(OH)₃ 或被悬浮物质所吸附而沉积于底泥中.

3.2 Cr 假设

“Cr 假设”没有仔细考究 AVS 与 Cr 反应的微观机制,而是将 AVS 作为沉积物 Cr 是否具有生物毒性的指示器^[8]. Besser 等^[4]、Berry 等^[5]、Becker 等^[6]和 Martello 等^[8]针对“Cr 假设”进行了实证研究. Besser 等^[4]研究淡水沉积物 AVS 与 Cr 的关系后得出的结论为:如果淡水沉积物中存在大量的 AVS, Cr 的生物毒性就会较低. Berry 等^[5]对海洋沉积物 AVS 与 Cr 关系的研究结果显示:在 AVS 几乎检测不到的区域,间隙水 Cr 浓度较高,且 90% 以上以Cr(VI)的形式存在;试验动物 *A. abdita* 的死亡率上升. Becker 等^[6]和 Martello 等^[8]对美国 Hackensack 河进行了野外调查. Becker 等的调查结果显示:在能够检测到 AVS 存在的 8 个站位中,几乎所有 Cr 都以Cr(Ⅲ)的形式存在;电子微探针(electron-microprobe)分析结果表明沉积物 Cr 大部分以铬铁矿(FeCr₂O₄)等稳定化合物的形式存在. Martello 等的调查也得到类似结果.

由表 2 可见,各站位沉积物 AVS 为 23.18 ~ 1 892.25 mg/kg,均值为 650.38 mg/kg,与 Lawra 等^[21]、Ana 等^[22]和 Mackey 等^[23]的调查结果相比,本研究区域 AVS 较高,其原因在于沉积物长期处于厌氧与强还原状态,并且由于污水长期大量排入沉积物中积聚了大量的硫^[24].间隙水总 Cr 为 34.08 ~ 173.78 μg/L,均值为 68.42 μg/L.图 2 反映了 AVS 与间隙水 Cr 的关系,从中可见,AVS 与间隙水总 Cr 呈反向关系;但是相关分析结果显示它们之间的反向关系尚未达到显著程度($r = -0.069, p = 0.823$).由表 2 可见,除了 Z1 站位Cr(VI)为 67.35 μg/L外,其余各个站位间隙水Cr(VI)均低于检测限,且除了 Z1 站位外其余站位 AVS 值均较高,可见在 AVS 值较高的站位间隙水Cr(VI)很低.由以上分析可知,本次调查结果与“Cr 假设”基本相符:AVS 较高的站位,间隙水Cr(VI)浓度极低.但与“Cr 假设”不尽相同的是:在每个采样站位,间隙水中总 Cr 仍然可以检测

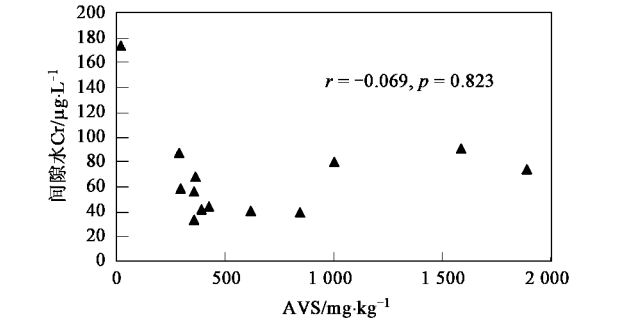


图 2 AVS 与间隙水总 Cr 的关系

Fig.2 Relationship between AVS and total Cr in pore water

到.对这种现象的解释如下:因为研究区域总 Cr 很高,且大部分以Cr(Ⅲ)的形式存在,故Cr(Ⅲ)的总量也颇高;当存在腐殖酸和其它有机质时,Cr(Ⅲ)会形成各种有机化合物^[25],并且少量Cr(Ⅲ)也会溶于水^[26],考虑到佛山水道沉积物有机质及总 Cr 含量均较高,故间隙水中会存在一定数量的 Cr,其主要组分为Cr(Ⅲ)的有机化合物及少数可溶无机态Cr(Ⅲ).

3.3 水丝蚓体内 Cr 的含量

很多研究者认为底栖动物重金属积累能有效反映重金属的生物毒性^[27~29],本研究测定了寡毛纲颤蚓科底栖动物水丝蚓体内 Cr 的含量,作为表征研究区域 Cr 的生物可利用性的度量.利用底栖寡毛纲动物夹杂带丝蚓(*Lumbriculus variegatus*)做指示种进行生物毒性及生物积累实验,已是通用做法^[30],但该物种多见于污染程度不十分严重的水体,在本研究

区域中未发现其踪迹.此次之所以选择底栖寡毛纲动物水丝蚓进行研究,是因为水丝蚓在研究区域中分布极普遍.根据杞桑等^[31]对珠江三角洲河道底栖动物的调查结果:广州、佛山、东莞等大中城市附近河段以寡毛类占绝对优势,在寡毛类中居优势地位的是霍夫水丝蚓(*Limnodrilus hoffmeisteri*).近期佛山水道底栖动物调查结果表明水丝蚓是优势种^[32].

由表 2 可得,各站位水丝蚓体内 Cr 为 12.46 ~ 38.99 mg/kg(干重),均值为 25.85 mg/kg.由于有关水丝蚓体内 Cr 积累的研究尚未见报道,故只能以类似研究作对照(见表 3).由表 3 可知,本研究结果远高于王春风等^[15]的结果,也高于李丽娜等^[33]的结果,若假设蠕虫与白樱蛤的水分含量为 90%,则略高于 Martello 等^[8]的结果;上述比较表明研究区域水丝蚓体内 Cr 含量明显偏高.

表 3 其他类似研究与本研究结果的对比
Table 3 Comparison of other research results and this study

研究地点	研究物种	Cr 含量变化范围	Cr 含量均值	文献
美国 Hackensack 河	蠕虫(<i>Nereis virens</i>) 白樱蛤(<i>Macoma nasuta</i>)	1.0 ~ 37.5 mg•kg ⁻¹ (湿重)	2.1 mg•kg ⁻¹ (湿重)	[8]
广州市区河涌	底栖寡毛纲(主要是正颤蚓 <i>Tubific daetubifexmuller</i>)	1.3 ~ 11.5 mg•kg ⁻¹ (干重)	3.89 mg•kg ⁻¹ (干重)	[15]
长江口南岸边滩	河蚬(<i>Corbicula fluminea</i>) 缢蛏(<i>Sinunovuculu cunstrictu</i>) 泥螺(<i>Bullucta exarata</i>)	8.0 ¹⁾ ~ 28.0 mg•kg ⁻¹ (干重)	18.3 mg•kg ⁻¹ (干重)	[33]

1) 此数值为根据该文中柱状图估算值

图 3、图 4 分别显示了 AVS 及 SEM_{Cr}/AVS 与水丝蚓体内重金属积累的关系,从中可见 AVS 及 SEM_{Cr}/AVS 与水丝蚓体内重金属积累无明显共变趋势,相关分析显示也它们之间无显著相关关系.进一步的分析表明,水丝蚓体内 Cr 积累与沉积物总 Cr、SEM_{Cr}、上覆水总 Cr、Cr(VI)均无显著相关关系、唯与间隙水总 Cr 显著相关($r = 0.614, p < 0.05$).由 3.2 节讨论的结果,间隙水中的 Cr 以Cr(Ⅲ)为主,故

而推断间隙水中的Cr(Ⅲ)对于水丝蚓体内 Cr 的积累具有重要作用.这一结论与 Wen 等^[34]的研究结论相似,他们的研究表明:Cr(Ⅲ)对贻贝体内 Cr 的积累起着重要作用.“Cr 假设”忽略了Cr(Ⅲ)的毒性,但是很多研究^[18,35]表明Cr(Ⅲ)对生物体也具有毒害作用.本研究结果表明:在 Cr 污染严重的缺氧河流中,Cr(Ⅲ)对生物体的毒害作用不能忽视.

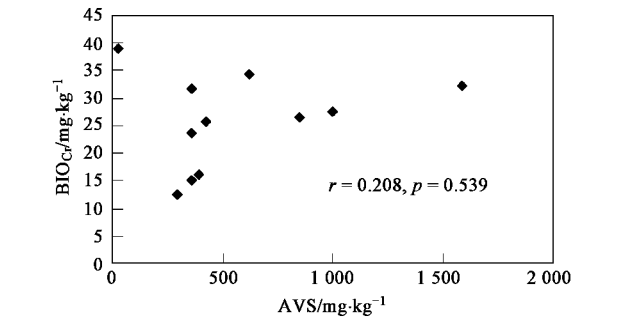


图 3 AVS 与水丝蚓体内重金属积累的关系

Fig.3 Relationship between AVS and Cr in *Limnodrilus* sp.

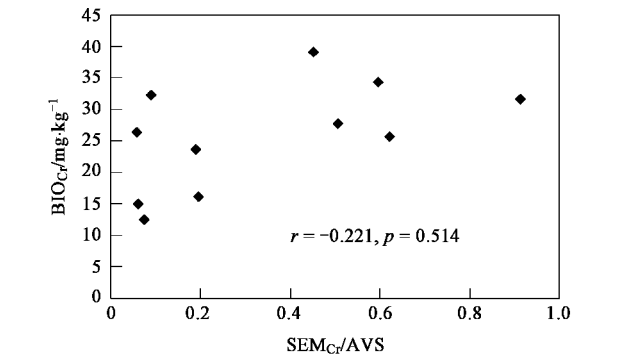


图 4 SEM_{Cr}/AVS 与水丝蚓体内重金属积累的关系

Fig.4 Relationship between SEMCr/AVS and Cr in *Limnodrilus* sp.

4 结论

(1)各站位沉积物总 Cr 均值为 329.57 mg/kg, 是背景值的 9.4 倍, 显示研究区域已受到 Cr 严重污染. 沉积物及上覆水 Cr(VI) 均较低, 表明其中的铬大部分为 Cr(III).

(2)研究区域 AVS 较高(均值为 650.38 mg/kg), 间隙水总 Cr 含量较低(均值为 68.42 $\mu\text{g/L}$), 从散点图可见, AVS 与间隙水总 Cr 呈反向关系; 但是相关分析结果显示它们之间的反向关系尚未达到显著程度($r = -0.069$, $p = 0.823$). 除了 Z1 站位 Cr(VI) 为 67.35 $\mu\text{g/L}$ 外, 其余各个站位间隙水 Cr(VI) 均低于检测限, 可见在 AVS 值较高的站位间隙水 Cr(VI) 很低.

(3)水丝蚓体内 Cr 含量为 12.46 ~ 38.99 mg/kg, 均值为 25.85 mg/kg, 高于类似研究的结果, 表明水丝蚓体内 Cr 的积累较明显. 进一步分析发现水丝蚓体内 Cr 含量与沉积物总 Cr、SEM_{Cr}、上覆水总 Cr、Cr(VI) 均无显著相关关系、唯与间隙水总 Cr 显著相关($r = 0.614$, $p < 0.05$), 因为间隙水总 Cr 主要为 Cr(III), 这一结果表明在 Cr 污染严重的城市河流中, Cr(III) 对生物体的毒害作用不能忽视.

致谢: 感谢中山大学环境科学与工程学院胡鹏杰、余光辉、邹晓锦、刘宁机、邱媛、梁德星和中山大学生命科学学院梁建平在采样和实验过程中给予的帮助!

参考文献:

- [1] Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J, *et al.* Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, **9**: 1487-1502.
- [2] Grethuyens C V. Trace metals in floodplain lake sediments-SEM/AVS as indicator of bioavailability and ecological effects [D]. Wageningen, The Netherlands: Wageningen University, 2006. 25-29.
- [3] U.S. Environmental Protection Agency. Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc) [R]. EPA-600-R-02-011. Washington, DC, USA: U.S. Environmental Protection Agency, 2005. 21-27.
- [4] Besser J M, Brumbaugh W G, Kemble N E, *et al.* Effects of sediment characteristics on the toxicity of chromium(III) and chromium(VI) to the amphipod, *Hyalella azteca* [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(23): 6210-6216.
- [5] Berry W J, Boothman W S, Serbst J R, *et al.* Predicting the toxicity of chromium in sediments [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, **23**: 2981-2992.

- [6] Becker D S, Long E R, Proctor D M, *et al.* Evaluation of potential toxicity and bioavailability of chromium in sediments associated with chromite ore processing residue [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, **25**: 2576-2583.
- [7] Morse J W, Luther III G W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **63**(19): 3373-3378.
- [8] Martello L, Fuchsman P, Sorensen M, *et al.* Chromium geochemistry and bioaccumulation in sediments from the lower Hackensack River, New Jersey [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, **53**: 337-350.
- [9] 利锋, 韦献革, 余光辉, 等. 佛山水道底泥重金属污染调查 [J]. *环境监测管理和技术*, 2006, **18**(4): 12-14.
- [10] Lewis M A, Daniels C B, Moore J C, *et al.* Potential genotoxicity of wastewater-contaminated pore waters with comparison to sediment toxicity and macrobenthic community composition [J]. *Environmental Toxicology*, 2002, **17**(1): 63-73.
- [11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 448-472.
- [12] Allen H E, Fu G, Deng B. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediment [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1993, **12**: 1441-1453.
- [13] 韩建波, 马德毅, 闫启仑, 等. 海洋沉积物中 Zn 对底栖端足类生物的毒性 [J]. *环境科学*, 2003, **24**(6): 101-105.
- [14] Griethuysen C V, Van Baren J, Peeters E T H M, *et al.* Trace metal availability and effects on benthic community structure in floodplain lakes [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, **23**: 668-681.
- [15] 王春风, 方展强, 郑思东, 等. 广州市河涌沉积物及底栖生物体内的重金属含量及分布 [J]. *安全与环境学报*, 2003, **3**(2): 40-43.
- [16] 丁振华, 贾洪武, 刘彩娥, 等. 黄浦江沉积物重金属的污染及评价 [J]. *环境科学与技术*, 2006, **29**(2): 64-67.
- [17] 广州市环境保护科学研究所. 珠江广州河段重金属污染物的分析研究及管理对策 [R]. 广州: 1989. 22-23.
- [18] Thompson S L, Manning F C R, Mccoll S M. Comparison of the toxicity of chromium(III) and chromium(VI) to *Cyanobacteria* [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, **69**: 286-293.
- [19] Icopini G A, Long D T. Speciation of aqueous chromium by use of solid-phase extractions in the field [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**: 2994-2999.
- [20] 方宇翹, 漆德瑶. 城市河流中铬污染的迁移 [J]. *环境化学*, 1986, **5**(5): 13-17.
- [21] Lawra A G, James L J H, William I W, *et al.* Seasonal bioavailability of sediment-associated heavy metals along the Mississippi river floodplain [J]. *Chemosphere*, 2001, **45**: 643-651.
- [22] Ana P M, Teresa S D V, Adriano A B. Spatial and seasonal variations of the macrobenthic community and metal contamination in the Douro estuary (Portugal) [J]. *Marine Environmental Research*, 2005, **60**(5): 531-550.

[23] Mackey A P, Mackay S. Spatial distribution of acid volatile sulfide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia [J]. Environmental Pollution, 1996, **93** (2): 205-209.

[24] 利锋, 温琰茂, 朱娉婷. 城市污染河道沉积物 AVS 与重金属生物毒性研究 [J]. 环境科学, 2007, **28**(8): 1810-1815.

[25] Walsh A R, Halloran J. Chromium speciation in tannery effluent-I. An assessment of techniques and the role of organic Cr(Ⅲ) complexes [J]. Water Research, 1996, **30**(10): 2393-2400.

[26] Rai D, Sass B M, More D A. Chromium (Ⅲ) hydrolysis constants and solubility of Chromium (Ⅲ) hydroxide [J]. Inorganic Chemistry, 1987, **26**: 345-349.

[27] Hare L, Tessier A, Warren L. Cadmium accumulation by invertebrates living at the sediment-water interface [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, **20**: 880-889.

[28] Norwood W P, Borgmann U, Dixon D G. Saturation models of arsenic, cobalt, chromium and manganese bioaccumulation by *Hyaella azteca*[J]. Environmental Pollution, 2006, **143**: 519-528.

[29] Samueln L M, Philips R B. Why is bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept[J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(7): 1921-1931.

[30] Mount D R, Dawson T D, Burkhard L P. Implication of gut purging for tissue residues determined in bioaccumulation testing of sediment with *Lumbriculus variegates* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, **18**: 1244-1249.

[31] 纪桑, 黄伟建. 珠江三角洲底栖动物群落与水质关系 [J]. 环境科学学报, 1993, **13**(1): 80-86.

[32] 中山大学环境科学研究所. 佛山水道环境疏浚及底泥处置工程环境影响报告书[R]. 广州: 2006. 142-147.

[33] 李丽娜, 陈振楼, 许世远, 等. 铜锌铅铬镍重金属在长江口滨岸带软体动物体内的富集 [J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2005, (3): 65-70.

[34] Wen X W, Sarah B G, Nicholas S F. Bioavailability of Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) to Marine Mussels from Solute and Particulate Pathways [J]. Environmental Science and Technology, 1997, **31**(2): 603-611.

[35] Lock K, Janssen C R. Ecotoxicity of chromium (Ⅲ) to *Eisenia fetida*, *Enchytraeus albidus*, and *Folsomia candida* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2002, **51**: 203-205.