

几种化学浸提剂对底泥重金属生物有效部分浸提效果的比较*

郭明新 林玉环

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 采用微生态系统生物长期暴露试验, 比较 5 种化学浸提剂对底泥重金属生物有效部分的浸提效果. 结果表明, 0.005mol/L DTPA + 0.1mol/L TEA + 0.01mol/L CaCl₂, pH7.30 是一种适合于食腐屑底栖动物的底泥重金属生物有效部分浸提剂; 而 0.005mol/L DTPA + 1mol/L NH₄HCO₃, pH7.68 则是一种适合于滤食性动物和水生根系植物底泥重金属生物有效部分浸提剂.

关键词 化学浸提剂, 底泥, 重金属, 生物有效性, 微生态系统.

Comparing the Extraction Results of Selected Solutions for Bioavailable Parts of Heavy Metals in Sediment

Guo Mingxin Lin Yuhuan

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract With a micro-ecosystem bioassay test, this paper compared the extraction results of five selected solutions for bioavailable parts of heavy metals in sediment. It was showed that the extraction solution 0.005mol/L DTPA + 0.1mol/L TEA + 0.01mol/L CaCl₂, pH7.30 is good for benthic deposit-feeders to extract the bioavailable parts of heavy metals in sediment, and the extraction solution 0.005mol/L DTPA + 1mol/L NH₄HCO₃, pH7.68 is suitable for filter-feeders and rooted plants to extract the bioeffective parts of heavy metals in sediment.

Keywords chemical extraction solution, sediment, heavy metal, bioavailable, micro-ecosystem.

欧洲环境毒理学学会于 1993 年推荐采用底栖生物暴露试验来评价底泥重金属的生物有效性^[1]. Campbell 发现, 用 1mol/L HCl 浸提底泥, 所得 Pb/Fe、Cu/Fe、As/Fe 比值决定了底栖生物田螺等对 Pb、Cu、As 的吸收^[2]; Gunn 以颤蚓作为河流沉积物重金属污染的测试生物, 发现用 1mol/L MgCl₂ 作浸提剂可很好地反映底泥重金属的生物有效性^[3]; Ray 的研究显示, 0.1mol/L EDTA 浸提态 Cu、Pb、Zn 与木棉蛤和匙带蛤对重金属的吸收积累显著正相关^[4]. 这些试验都是单一物种的短期生物暴露试验, 不能真实反映生物对重金属的吸收和积累. 笔者在前人工作的基础上, 选择对生物有效态金

属浸提效果较理想的 5 种浸提剂处理底泥, 同时进行微生态系统的生物长期暴露试验, 比较这 5 种浸提剂对底泥重金属 Cu、Pb、Zn、Mn 生物有效部分的浸提效果, 试图从中发现一种最佳浸提剂.

1 试验部分

1.1 微生态系统的建立

自湖北汉水丹江口段、江西乐安江的沽口、

* 国家自然科学基金资助项目 (Project of Supported by National Natural Science Foundation of China) 编号: 29277280

郭明新: 男, 30 岁, 理学硕士

收稿日期: 1997-05-27

虎山、蔡家湾段等 4 处采集底泥. 其中丹江口处采集的底泥未受任何污染, 而沽口、虎山、蔡家湾段的底泥受重金属 Cu、Pb、Zn、Mn 等的污染比较严重(表 1).

表 1 底泥(干重)样品中的重金属总含量

采样地点	重金属总量/mg·kg ⁻¹			
	Cu	Pb	Zn	Mn
丹江口	25.10	35.57	130.67	415.87
蔡家湾	582.06	91.13	1025.76	1364.50
虎山	932.45	121.37	615.36	812.45
沽口	2690.11	64.83	636.30	695.39

根据重金属含量, 将 4 种底泥按一定比例调配成 6 种底泥(表 2), 放入 6 个内径 30cm, 高 20cm 的圆形玻璃缸中, 完全沉淀后底泥厚度达 7—8cm. 上覆 5cm 的自来水, 静置 30d, 使搅动的泥、水恢复理化性状的基本平衡. 然后吸掉玻璃缸中的上覆水, 加入 5cm 深的模拟湖水^[5], 再静置 30d, 使底泥、孔隙水、上覆水 3 者的重金属分配达到充分的平衡.

表 2 试验各处理用底泥的配制方案

编号	底泥配方
S1	未污染的丹江口的底泥, 作为对照控制
S2	丹江口、蔡家湾 2 处的底泥, 各取 0.5, 混匀
S3	采自蔡家湾的底泥
S4	底泥: 蔡家湾、虎山各 2 份, 丹江口 1 份, 混匀
S5	采自虎山的底泥
S6	虎山、沽口 2 处的底泥, 各取 0.5, 混匀

受试生物选择水生根系植物镰草(*Scirpus triquetter*)、腹足纲软体动物中华圆田螺(*Cipangopaludina cathayensis*)和双壳类软体动物河蚬(*Corbicula fluminea*). 它们均采自汉水, 在我国的江河湖沼水体中有着广泛的分布, 而且许多研究表明, 水生根系植物是一类很有用的底泥重金属生物有效性的监测者^[6], 腹足纲和双壳类软体动物是许多污染物的生物积累者, 是环境监测的理想生物种类, 它们在水中的移动性很小, 可以真实地反映周围底泥的实际污染状况^[7].

受试生物在模拟湖水中驯化 48h 后, 投放入玻璃圆缸中. 为了使试验生物的组成具有一定的层次和结构, 缸中还投放了浮游生物小球

藻(*Chlorella*)和鞘藻(*Oedogonium*), 作为田螺和河蚬的食物.

表 3 各处理中投放的生物种类、数目和个体大小

生物种类	体长/cm	体重/g	个数
河蚬	2.0—2.1	2.69—2.86	24
中华圆田螺	2.8—2.9	4.26—4.35	12
镰草	带有顶芽和腋芽的根状地下茎 6 段, 呈均匀分布状压埋入底泥中		
小球藻	上覆水中接种 30ml 小球藻的悬浮液		
鞘藻	上覆水中接种数缕藻的丝状体		

将 6 个玻璃缸并排放玻璃温室中, 以阳光作光源, 不投食, 不曝气, 只是每天补充因蒸发损失的水分. 每个玻璃缸都是一个微型生态系统, 靠自身的调节来维持正常的功能.

生物暴露试验历时 123d, 到镰草开花、田螺繁殖下一代后终止. 试验终止后, 镰草取地上茎, 田螺和河蚬取软组织, 红外灯烘干, 浓硝酸消解, Jarrell-Ash 1155V 型等离子体发射光谱测定积累的 Cu、Pb、Zn、Mn 含量. 底泥取表层 5cm 部分, 湿过 280 目筛, 将小于 55 μ m 的颗粒用红外灯烘干, 制成底泥样品, 用化学浸提剂处理后测定浸提态重金属含量.

1.2 化学浸提方法

浸提剂 1: 0.005mol/L DTPA + 0.1mol/L TEA + 0.01mol/L CaCl₂, pH7.30

浸提剂 2: 0.005mol/L DTPA + 1mol/L NH₄HCO₃, pH7.68

浸提剂 3: 0.1mol/L NaNO₃, pH6.50

浸提剂 4: 0.1mol/L EDTA, pH6.60

浸提剂 5: 0.1mol/L NH₂OH · HCl + 0.01mol/L HNO₃

准确称取 2.000g 烘干底泥样品, 放入 50ml 的石英管中, 加入 10.00ml 的浸提剂, 振荡 2h, 3500r/min 离心 30min, 上清液用 Jarrell-Ash 1155V 型 ICP 测定积累的 Cu、Pb、Zn、Mn 含量.

2 结果与讨论

2.1 各种浸提剂对底泥重金属的浸提效果

5 种浸提剂对底泥 Cu、Pb、Zn、Mn 的浸提

浓度列于表 4. 可以看出, 不同浸提剂对底泥不同种类重金属的浸提效果差别是很大的. 这反映出浸提剂浸提机理的不同和重金属赋存形态的差异. 浸提剂 1、2、4 为 3 种络合剂, 对重金属作用能力强, 因而浸提态浓度较大; 而浸提剂 3

为硝酸盐, 浸提剂 5 是还原剂, 对 Cu、Pb、Zn 等重金属的浸提能力非常微弱, 只能浸提底泥中的极少量部分. 不过, 浸提剂 5 对 Mn 的浸提能力较高, 可与浸提剂 1、2、4 相匹配, 暗示 Mn 在底泥中以 Fe/Mn 氧化物结合态的形式存在.

表 4 各种化学浸提剂浸提底泥重金属的含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

浸提剂编号	底 泥 编 号						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	
Cu	浸提剂 1	3.54	41.5	116.5	52.5	134.0	106.0
	浸提剂 2	3.14	121.0	227.5	247.0	319.0	405.0
	浸提剂 3	0.11	0.21	0.14	0.35	0.31	0.40
	浸提剂 4	4.28	80.5	192.0	164.7	151.8	234.5
	浸提剂 5	0.19	0.15	4.44	0.16	0.32	0.39
Pb	浸提剂 1	3.96	12.15	12.20	10.25	17.85	8.10
	浸提剂 2	2.13	10.80	12.05	13.45	18.40	8.25
	浸提剂 3	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	浸提剂 4	5.65	19.58	32.50	26.25	41.00	22.80
	浸提剂 5	0.64	0.65	1.38	0.83	0.94	1.02
Zn	浸提剂 1	1.57	35.15	73.00	30.90	41.85	29.20
	浸提剂 2	0.93	52.50	91.00	58.00	71.00	39.55
	浸提剂 3	0.21	0.27	0.94	0.28	0.78	0.14
	浸提剂 4	2.15	63.00	139.00	75.75	96.00	68.75
	浸提剂 5	0.32	1.39	89.00	1.07	8.70	3.32
Mn	浸提剂 1	25.60	122.50	570.00	116.00	136.00	103.00
	浸提剂 2	26.85	203.50	413.00	201.50	124.00	100.50
	浸提剂 3	0.36	2.02	141.00	2.11	2.42	2.53
	浸提剂 4	58.00	219.50	752.50	260.00	272.50	234.50
	浸提剂 5	45.00	183.50	705.00	167.50	146.50	160.00

2.2 底泥浸提态 Cu 浓度与生物积累浓度间的关系

将浸提态 Cu 浓度与生物积累浓度进行单因素线性回归, 相关系数列于表 5.

表 5 浸提态 Cu 与生物积累 Cu 之间线性回归的相关系数 r

生物	浸提剂 1	浸提剂 2	浸提剂 3	浸提剂 4	浸提剂 5
田螺	0.9559	0.7918	0.4494	0.7672	0.3925
河蚬	0.8209	0.9856	0.8004	0.9743	0.1695
镰草	0.7637	0.9823	0.8944	0.8970	-0.0512

回归结果显示, 浸提剂 1 浸提出的底泥 Cu 与田螺积累的 Cu 之间有很好的相关性, 二者相关系数达 0.9559; 而浸提剂 2 浸提出的底泥 Cu 与河蚬、镰草积累的 Cu 之间显著正相关, 相关系数分别为 0.9856 和 0.9823.

田螺积累重金属的途径与河蚬、镰草不同, 它能够吞食底泥中的有机腐屑和底栖藻类来积

累重金属, 而河蚬为滤食性动物, 镰草是水生根系植物, 只能吸收水相中的重金属. 生物吸收途径的不同, 必然导致底泥重金属生物有效部分的差异. 浸提剂 1 和浸提剂 2 正是 2 种适于不同吸收途径生物的底泥 Cu 生物有效部分良好浸提剂.

2.3 底泥浸提态 Pb 浓度与生物积累浓度间的关系

虽然浸提剂 1、2、4、5 能不同程度地从底泥中浸提出 Pb, 但试验生物田螺、河蚬、镰草体中都未有 Pb 的检出, 表明底泥中 Pb 的生物有效性很小, 是生物不能吸收利用的. 同时也说明, 浸提剂 1、2、4、5 等都不宜作为底泥 Pb 生物有效部分的浸提剂.

2.4 底泥浸提态 Zn 浓度与生物积累浓度间的关系

选择的几种浸提剂对底泥 Zn 的浸出量有明显差异, 但各处理中试验动物田螺和河蚬体

内积累的 Zn 却基本维持在同一水平(表 6), 暗示这 2 种生物对 Zn 的代谢有自身的特点, 能调节体内 Zn 的含量使之保持在某个水平. Kirchgessner 在研究动物对 Zn 的代谢后认为, 动物摄入 Zn 量增加时, 其内源 Zn 的排出也迅速加快, 最终使身体保护相对恒定的锌量^[8].

表 6 试验生物(干重)积累的 Zn 量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

底泥编号	田 螺	河 蚬	镰 草
S1	188.23	159.55	43.26
S2	179.18	162.11	63.62
S3	155.31	158.77	97.49
S4	162.23	151.83	79.27
S5	170.67	144.28	72.19
S6	190.09	143.64	53.41

将各浸提态 Zn 与生物积累 Zn 进行线性回归, 结果见表 7.

表 7 浸提态 Zn 与生物积累 Zn 之间线性回归相关系数 r

生物	浸提剂 1	浸提剂 2	浸提剂 3	浸提剂 4	浸提剂 5
田螺	-0.7740	-0.8317	-0.7455	-0.7863	-0.6741
河蚬	0.0004	-0.1312	-0.0098	-0.1893	0.2697
镰草	0.9061	0.9291	0.7786	0.9109	0.7619

可见, 浸提剂 2、4 对底泥 Zn 的浸提部分与镰草积累的 Zn 间有较好的相关关系, 相关系数都在 0.910 以上. 各种浸提态 Zn 与田螺、河蚬积累浓度间没有相关关系.

2.5 底泥浸提态 Mn 浓度与生物积累浓度间的关系

各浸提态 Mn 与生物积累 Mn 的线性回归结果(表 8)指标, 浸提剂 1、4 浸提出的底泥 Mn 可以反映田螺对底泥 Mn 的吸收和积累; 浸提剂 2 浸提出的底泥 Mn 部分, 较好地反映了河蚬和镰草对底泥 Mn 的吸收情况.

表 8 浸提态 Mn 与生物积累 Mn 之间线性回归相关系数 r

生物	浸提剂 1	浸提剂 2	浸提剂 3	浸提剂 4	浸提剂 5
田螺	0.9727	0.9165	0.9184	0.9884	0.9581
河蚬	0.7187	0.8488	0.6375	0.7740	0.7612
镰草	0.8946	0.9311	0.8108	0.9302	0.8779

3 结论

(1) 对食腐屑底栖动物而言, 浸提剂 1 是一种很好的底泥重金属生物有效部分浸提剂. 其浸提底泥的 Cu、Mn 部分与食腐屑底栖动物中华圆田螺积累浓度显著相关, 相关系数达 0.950 以上.

(2) 浸提剂 2 可浸提出对滤食性动物和根系植物有效的底泥重金属部分. 其浸提态 Cu、Mn 能较好地反映滤食性动物河蚬的吸收和积累, 二者间的线性回归系数高于 0.8488; 该浸提剂浸提出的底泥 Cu、Zn、Mn 量与水生根系植物镰草积累含量间有相关关系, 相关系数在 0.9290 以上.

参 考 文 献

- Hill IR, Mathiessen P & Heimbach F (edited). Society of Environmental Toxicology and Chemistry-Europe. Guidance Document on Sediment Toxicity Tests and Bioassays for Freshwater and Marine Environments from the Workshop on Sediment Toxicity Assessment held at Renesse, the Netherlands: 1993
- Campbell PGC, Lesie AG, Chapman PM et al. Biologically Available metals in Sediments. Nature Research. Ottawa, Canada: Council of Canada publication 27694, 1988: 298—306
- Gunn AM, Harvey RW. Availability of sediment-adsorbed heavy metals to tubificids. Hydrobiologia, 1989, **188**: 487—496
- Ray S, McLeese DW & Peterson MR. Accumulation of copper, zinc, cadmium and lead from two contaminated sediments by three marine invertebrates—a laboratory study. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1981, **26**: 315—322
- Ravera O. Effects of heavy metals on the fresh water snail: *biomphalaria glabrata*, Gastropoda, Pulmonata malacology, 1977, **16**: 231—236
- Lyngby J E and Brix H. Effect of sediment chemistry on the bioavailability of trace metals to aquatic macrophytes. Aquatic Botany, 1982, **14**(59): 196—204
- Walsh K, Dunstan RH. Bioaccumulation of pollutants and changes in population parameters in the gastropod mollusc *Austrocochlea constricta*. Archive of Environmental Contamination and Toxicology, 1994, **26**: 367—373
- Kirchgessner M and Weigend E. Metal Ions in Biological Systems. New York: Marcel Dekker Inc., 1983: 321