

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

程晓东

(陕西省农业环境保护监测站,陕西 西安 710003)

摘要:利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, $0.005\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{DTPA} + 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{TEA} + 0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$, 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 $0.005\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{DTPA} + 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HN}_4\text{HCO}_3$, pH7.68 则是一种适合于滤食性动物和水生根系植物的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

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-0267(2002)03-0215-03

Comparison of Extraction Efficacy of Bioavailable Fractions of Heavy Metals in Sediment by Selected Solutions

CHENG Xiao-dong
(Agricultural Environment Protection Station of Shaanxi Province, Xi'an 710003, P. R. China)

Abstract: With a micro – ecosystem bioassay test, we compared the extraction efficacy of for bioavailable fractions of heavy metals in sediment by five selected solution. It has been shown that the solution $0.005\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{DTPA} + 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{TEA} + 0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ with pH 7.30 was an eximious solution for extraction of the bioavailable fractions of heavy metals in sediment in benthic deposit – feeders, while, the extraction solution $0.005\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{DTPA} + 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{HCO}_3$ with pH 7.68 was suitable for filter – feeders and rooted plants to extract the bio – effective fractions of heavy metals in the sediment.

Keywords: chemical extraction solution; sediment; heavy metals; bioavailability

如果找到一种化学浸提剂,用它处理底泥,能够只将生物有效的重金属部分浸提出来,对于正确评价底泥重金属生物有效性大小将具有重要的意义。前人在这方面做了不少工作。比如 Campbell 发现,用 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 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^[1]; Gunn 以颤蚓作为河流沉积物重金属的测试生物,发现用 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$ 作浸提剂可很好地反映底泥重金属的生物有效性^[2]; Ray 的研究显示, $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{EDTA}$ (乙二胺四乙酸的二钠盐)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^[3]。不过上述试验都是单一物种的短期生物暴露实验,不能真实反映生物对重金属的吸收和积累。为此,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 DTPA(二乙三胺五乙酸) + TEA (三乙醇胺) + CaCl_2 、DTPA + NH_4HCO_3 、 NaNO_3 、EDTA、 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + \text{HNO}_3$ 来处理底泥,同时进行微生物生态系统的生物长期暴露试验,比较这 5 种浸剂对底泥重金属 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 试验材料和方法

1.1 微生物生态系统的建立

自湖北汉江河丹江口段、江西乐安江的沽口、虎山、蔡家湾段等四处采集底泥。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、Zb、Mn 等的污染比较严重(表 1)。

根据重金属含量,将 4 种底泥按比例调配成 6 种底泥(表 2),放入 6 个内径 30 cm、高 20 cm 的圆形玻璃缸中,完全沉淀后底泥厚度达 7—8 cm。上覆 5 cm

表 1 底泥样品中的重金属总含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 干重)				
Table 1 Contents of heavy metals in the sediment samples				
采样地点	Cu	Pb	Zn	Mn
丹江口	25. 10	35. 75	130. 67	415. 87
蔡家湾	582. 06	91. 13	1 025. 76	1 364. 50
虎口	932. 45	121. 37	615. 36	812. 45
沽口	2 690. 11	64. 83	636. 30	695. 39

表 2 试验各处理用底泥的配制方案	
Table 2 Protocol of the tested sediments in various treatments	
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、蔡家湾两处的底泥,各取一半混匀
S3	采自蔡家湾的底泥
S4	2 份蔡家湾底泥、2 份虎山底泥、1 份丹江口底泥,混匀
S5	采自虎山的底泥
S6	虎山、沽口两处的底泥,各取一半,混匀

的自来水,静置 30 d,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 5 cm 深的模拟湖水^[6],再静置 30 d,使底泥、孔隙水、上覆水三者的重金属分配达到充分的平衡。

受试生物选择水生根系植物镳草 (*Scirpus triquetar*)、腹足纲软体动物中华田螺 (*Cipangopaludina cathayensis*) 和双壳类软体动物河蚬 (*Corbicula fluminea*),均采自汉江河。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^[5],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,可以反映周围底泥的真实污染状况^[6]。

受试生物在模拟湖水中驯化 48 h 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*)、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			
Table 3 The species, number and size of organisms added into various treatments			
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
镳草	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 30 mL 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 123 d,到镳草开花、田螺繁殖下一代后终止。试验终止后,镳草取地上茎,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 5 cm 部分,湿过 280 目筛,将小于 55 μm 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

- 选用 5 种浸提剂:
- 浸提剂 1—— $0. 005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{DTPA} + 0. 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{TEA} + 0. 01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$, pH7. 30;
- 浸提剂 2—— $0. 005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{DTPA} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_3$, pH7. 68;
- 浸提剂 3—— $0. 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$, pH6. 50;
- 浸提剂 4—— $0. 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$, pH6. 60;
- 浸提剂 5—— $0. 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + 0. 01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 。

准确称取 2. 000 g 烘干底泥样品,放入 50 mL 的石英管中,加入 10. 00 mL 的浸提剂,振荡 2 h, 3 500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 30 min, 上清液用 Jarrell – Ash 1155V 等离子体发射光谱测定积累的 Cu、Pb、Zn、Mn 含量。

2 结果与讨论

2. 1 各种浸提剂对底泥生物有效态 Cu 的浸提效果

5 种浸提剂对底泥 Cu 的浸提浓度列于表 4。可以看出,不同浸提剂对底泥 Cu 的浸提效果差别很大。浸提剂 1、2、4 为 3 种络合剂,对 Cu 的浸提能力较强,浸提态 Cu 浓度较大;而浸提剂 3 为硝酸盐,浸提剂 5 是一种还原剂,对底泥 Cu 的浸提能力非常微弱,只能浸提底泥中极少量的 Cu。

将浸提态 Cu 浓度与生物积累 Cu 浓度进行单因素线性回归,回归方程和相关系数列于表 5。

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. 955 9;而浸提剂 2 浸提出的底泥 Cu 与河蚬、镳草积累的 Cu 之间呈显著正相关,相关系数分别为 0. 985 6 和 0. 982 3。

田螺积累重金属的途径与河蚬、镳草不同,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,镳草是水生根系植物,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

表 4 各种化学浸提剂浸提底泥 Cu、Pb、Zn、Mn 的含量

Table 4 Concentrations of copper, lead, zinc, manganese in selected extraction solutions for the bioassay sediments

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

表 5 浸提态重金属与生物积累重金属之间的线性相关关系

Table 5 Liner correlation between extracted and accumulated heavy metals in the tested organisms

生物	浸提剂 1		浸提剂 2		浸提剂 3		浸提剂 4		浸提剂 5	
	回归方程	相关系数	回归方程	相关系数	回归方程	相关系数	回归方程	相关系数	回归方程	相关系数
Cu田螺	$Y = 5.25x + 48.07$	0.955 9	$Y = 1.63x + 106.7$	0.791 8	$Y = 1\ 120.03x + 182.35$	0.449 4	$Y = 2.72x + 91.13$	0.767 2	$Y = 67.10x + 402.6$	0.392 5
河蚬	$Y = 0.75x + 36.23$	0.820 9	$Y = 0.32x + 22.35$	0.985 6	$Y = 313.29x + 13.24$	0.800 4	$Y = 0.54x + 17.82$	0.974 3	$Y = 4.55x + 88.32$	0.169 5
镱草	$Y = 0.70x + 9.63$	0.763 6	$Y = 0.03x + 7.86$	0.982 3	$Y = 35.25x + 5.98$	0.894 4	$Y = 0.05x + 7.98$	0.897 0	$Y = -0.135\ 7x + 15.0$	-0.0512
Zn田螺	$Y = -0.47x + 190.9$	-0.774 0	$Y = -0.38x + 194.2$	-0.831 7	$Y = -31.21x + 187.9$	-0.745 5	$Y = -0.25x + 192.6$	-0.7863	$Y = -0.27x + 178.9$	-0.674 1
河蚬	$Y = 0.00015x + 153.4$	0.000 4	$Y = -0.034x + 155.2$	-0.131 2	$Y = -0.24x + 153.5$	-0.009 8	$Y = -0.0034x + 155.9$	-0.1893	$Y = 0.061\ 5x + 152.3$	0.269 7
镱草	$Y = 0.758x + 41.5$	0.906 1	$Y = 0.585x + 37.7$	0.929 1	$Y = 44.73x + 48.7$	0.778 6	$Y = 0.392\ 2x + 39.1$	0.910 9	$Y = 0.416\ 6x + 61.0$	0.7619
Mn田螺	$Y = 0.033x + 21.69$	0.972 7	$Y = 0.045x + 19.45$	0.916 5	$Y = 0.106x + 24.87$	0.918 4	$Y = 0.028x + 19.26$	0.988 4	$Y = 0.027x + 21.27$	0.958 1
河蚬	$Y = 0.036x + 15.76$	0.718 7	$Y = 0.062x + 11.07$	0.848 8	$Y = 0.109x + 19.42$	0.637 5	$Y = 0.032x + 12.56$	0.774 0	$Y = 0.031x + 14.78$	0.761 2
镱草	$Y = 1.74x + 425.66$	0.894 6	$Y = 2.66x + 261.89$	0.931 1	$Y = 5.42x + 600.41$	0.810 8	$Y = 1.50x + 286.45$	0.930 2	$Y = 1.41x + 404.51$	0.877 9

2 正是两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。

2.2 各种浸提剂对底泥 Pb 生物有效部分的浸提效果与 Cu 的浸提效果类似(表 4),浸提剂 1、2、4 对 Pb 表现出较强的浸提能力;而浸提剂 3 不能浸提出 Pb,浸提剂 5 只能浸提出微量的 Pb。

试验生物田螺、河蚬、镱草体中都未有 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。

2.3 各种浸提剂对底泥 Zn 生物有效部分的浸提效果尽管这几种浸提剂对底泥 Zn 的浸出量有明显差异,但各种处理中受试动物田螺和河蚬体内积累的 Zn 却基本维持在同一水平(表 4),暗示这两种生物对 Zn 的代谢有自身的特点,能够调节体内 Zn 的含量使之保持在某个水平。

将各种浸提态 Zn 与生物积累 Zn 进行线性回归(表 5),可见浸提剂 2、4 对底泥 Zn 的浸提部分与镱草积累的 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。

2.4 各种浸提剂对底泥 Mn 生物有效部分的浸提效果

由表 4 可见,除浸提剂 3 外,其它 4 种浸提剂对底泥 Mn 的浸提能力都较强。特别是浸提剂 5,它主要靠还原作用来浸提重金属,其对 Cu、Pb、Zn 的浸提效果很差而对 Mn 的作用强烈,说明底泥中 Mn 大部分以易还原态的形式存在。将各浸提态 Mn 与生物积累 Mn 进行线性回归,结果见表 5。

从表 5 可见,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镱草对底泥 Mn 的吸收情况。

3 结论

通过试验各浸提态重金属与其生物积累间的回归比较,可以得到以下结论:

(1)对食腐屑底栖动物而言,0.005mol·L⁻¹DTPA + 0.1mol·L⁻¹TEA + 0.01mol·L⁻¹CaCl₂,pH7.30 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。根据回归方程 $y = 5.52x + 48.07$ 和 $y = 0.033x + 21.69$,可以由浸出态 Cu、Mn 浓度估算出田螺体内积累的相应重金属含量。