

文章编号: 1674-5566(2019)05-0651-11

DOI:10.12024/jsou.20181002426

沉水植物对养殖池塘底泥中重金属的生物有效性

施沁璇^{1,2,3}, 叶雪平^{1,2,3}, 孙博悻^{1,2,3}, 周冬仁^{1,2,3}, 高 晟³, 罗毅志^{1,2,3}

(1. 农业农村部淡水渔业健康养殖重点实验室, 浙江 湖州 313001; 2. 浙江省鱼类健康与营养重点实验室, 浙江 湖州 313001; 3. 浙江省淡水水产研究所, 浙江 湖州 313001)

摘 要: 为探究苦草、黑藻、菹草等沉水植物修复对养殖池塘底泥中重金属的去除效果及其生物有效性, 对沉水植物修复前后底泥中重金属 Cu、Zn、Pb、Cd、Hg、As、Cr 的总量和赋存形态进行测定。结果表明, 沉水植物修复可以有效去除底泥中重金属污染并降低生态风险, 其中对底泥中 Cu、Pb、Cd、Hg 的去除率较高, 但对 Cr 的去除率较低。不同季节生长的沉水植物对不同重金属的修复效果不同。聚类分析显示, 苦草、黑藻等春夏季生长沉水植物对 Cd、As、Cu、Zn、Pb 的去除效果较好, 而菹草等越冬沉水植物对 Cr 的去除作用较好。形态分析显示, 底泥中生物有效态含量和迁移率(MF)较高的 Cu 和 Cd 在沉水植物修复后底泥中生物有效态含量和迁移率相比其他元素显著增加。此外, 相关性分析显示, 底泥中重金属的去除率与其生物有效态含量和迁移率均呈现极显著正相关($P < 0.01$)。因此, 底泥中重金属的生物有效态含量和迁移率可以有效表征沉水植物对底泥中复合重金属污染的去除效果。

关键词: 沉水植物; 底泥; 重金属; 去除效果; 赋存形态; 生物有效性

中图分类号: X 53 **文献标志码:** A

底泥是水生生态系统的重要组成部分, 也是重金属等污染物最主要的贮存场所和内源污染^[1]。自 1983 年美国科学家 CHANEY 首次提出植物修复(Phytoremediation)技术, 即利用某些能够富集重金属的植物来清除底泥中的重金属^[2], 利用水生植物对水域底泥开展了修复作用研究已成为近年来研究的热点。沉水植物处于水体下层生态位, 具有发达的根系可以固定底泥、分解吸附底泥中的污染物^[3], 对重金属污染物具有较为明显的去除效果^[4-5]。

在底泥中, 重金属往往以多种化学形态存在, 不同形态的重金属也决定了其在水环境中的迁移能力, 同时也具有不同的生物有效性和毒性^[6]。因此, 分析底泥中重金属形态对于有效评价水体底泥的污染状况和生物有效性具有重要意义。目前对于底泥中重金属形态的研究主要集中在河流、湖泊水体底泥中重金属的形态分布

特征分析及其生物有效性^[7-8], 对养殖池塘底泥中重金属形态的研究较少, 利用沉水植物对养殖池塘底泥中重金属的生物有效性作用, 修复养殖池塘底泥等方面的研究尚属空白。针对养殖池塘水体底泥中重金属污染风险较高^[9]等问题, 课题组经过前期试验发现, 沉水植物对养殖池塘底泥具有较好的去除效果。因此, 本研究采用生态缸模拟养殖环境, 利用沉水植物修复养殖池塘污染底泥, 测定不同重金属的总量及赋存形态, 分析养殖池塘底泥中重金属含量、形态与沉水植物中重金属含量的相关性, 从而探讨养殖池塘底泥重金属的生物有效性, 以期为渔业环境中重金属修复提供理论基础和科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用沉水植物为苦草(*Vallisneria*)、菹草

收稿日期: 2018-10-31 修回日期: 2018-12-19

基金项目: 浙江省科技计划项目(2016C32075, 2017C02026)

作者简介: 施沁璇(1989—), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为渔业水域生态环境保护及水产品质量安全。

E-mail: shizhuhuan@163.com

通信作者: 罗毅志, E-mail: 705722676@qq.com

(*Potamogeton crispus*) 和黑藻 (*Hydrilla verticillata*), 均购自浙江(中国)花木城。苦草别称蓼萍草、扁草, 水鳖科, 苦草属; 菹草别称虾藻、虾草、麦黄草, 眼子菜科, 眼子菜属; 黑藻又称温丝草、灯笼薇、转转薇等, 水鳖科, 黑藻属。上述水生植物均为本地区常见水生植物且经适应性试验显示适合于淡水养殖池塘种植, 其中, 苦草、黑藻在春夏季生长旺盛, 菹草为越冬植物。实验用水为经过暴晒后的自来水。实验用底泥采集自浙江省湖州市某养殖池塘, 经晾晒、混匀后用于本实验。

1.2 沉水植物的培养

本实验通过静态模拟淡水养殖环境, 在生态缸内(60 cm × 30 cm × 50 cm)对沉水植物进行培养试验。将生态缸置于浙江省淡水水产研究所综合实验基地开阔区域一字排开, 在生态缸内加入厚度约 20 cm 经晾晒、混匀后的养殖池塘底泥后铺平, 加入经过曝晒的自来水约 40 L, 静置 1 周。每个生态缸内种植水生植物 18 株, 并设立 1 个未种植植物的对照。

本实验共设计 12 个生态缸, 其中: 1#—4#用于苦草实验, 1#为空白对照, 2#—4#种植苦草; 5#—8#用于黑藻实验, 5#为空白对照, 6#—8#种植黑藻; 9#—12#用于菹草实验, 9#为空白对照, 10#—12#种植菹草。根据不同水生植物的生长周期, 苦草和黑藻实验均于 2017 年 4 月 18 日开始, 10 月 18 日结束, 菹草实验于 2016 年 10 月 18 日开始, 2017 年 4 月 18 日结束。各水生植物种植后 1 个月均生长稳定。实验结束后采集水生植物样、植物根部土壤样和空白对照土壤样, 实验过程中水分补充均为经过曝晒的自来水。

1.3 重金属含量测定

由于沉水植物根系退化消失, 本实验所有植物均按照整株处理, 不区分具体部位。样品带回实验室后, 将沉水植物样品用超纯水冲洗干净, 植物及底泥样品于 -80 °C 下冷冻干燥恒重后, 用玛瑙研钵研磨, 过 100 目尼龙筛, 混匀备用。采用经修正优化的 BCR 连续萃取提取法^[10], 测定底泥中各重金属的 4 种不同赋存形态, 分别为酸溶态(离子交换态和碳酸盐结合态)、可还原态(铁锰氧化态)、可氧化态(有机结合态)和残渣态, 其中前 3 种形态为生物有效态^[11]。沉水植物样品、底泥样品总量和各提取形态中重金属 Cu、

Zn、Pb、Cd、Cr、Hg、As 的含量均采用 ICP-MS 测定。所测样品均测定 3 个平行值, 扣除试剂空白, 并采用国家标准物质进行质量控制。

1.4 评价方法

1.4.1 Newmerow 综合污染指数法

综合污染指数计算公式为

$$P_i = \sqrt{\left[\left(\frac{C_i}{S_i}\right)_{\max}^2 + \left(\frac{C_i}{S_i}\right)_{\text{ave}}^2\right]/2} \quad (1)$$

式中: P_i 为综合污染指数; C_i 为底泥中重金属元素的测定值; S_i 为底泥中重金属元素的标准值; i 代表某种重金属污染物。

1.4.2 Hakanson 潜在生态危害指数法

潜在生态危害指数(R_1)计算公式为

$$R_1 = \sum E_r^i = \sum T_r^i \times C_f^i = \sum T_r^i \times (C_s^i / C_n^i) \quad (2)$$

式中: C_f^i 为重金属 i 相对于背景值的污染系数($C_f^i = C_s^i / C_n^i$); C_s^i 为底泥中重金属元素的测定值; C_n^i 为底泥中重金属元素的标准值; T_r^i 为重金属 i 的生态毒性响应系数, 参考 1980 年 Hakanson 根据重金属的主要危害途径而提出的系数值: Hg = 40, Cd = 30, Pb = Cu = 5, Zn = 1, As = 10, Cr = 2; E_r^i 为重金属 i 的潜在生态危害系数; R_1 为潜在生态危害指数。毒性响应系数参照潜在生态危害系数与潜在生态危害指数的强度分级标准见表 1。

表 1 表层沉积物中重金属元素的生态风险强度划分标准

Tab.1 Criteria for the classification of degrees of the ecological risk of heavy metals in surface sediment

潜在风险系数或指数 Potential ecological risk factors or potential ecological risk index	生态风险强度 Ecological risk intensity
$E_r^i < 40$ 或 $R_1 < 150$	轻微
$40 \leq E_r^i < 80$ 或 $150 \leq R_1 < 300$	中等
$80 \leq E_r^i < 160$ 或 $300 \leq R_1 < 600$	强
$160 \leq E_r^i < 320$ 或 $R_1 \geq 600$	很强
$E_r^i \geq 320$	极强

1.5 数据处理

原始数据经 Excel 2010 初步整理后, 采用 SPSS 13.0 进行统计分析, 显著水平(P)为 0.05。作图由 Origin 8.0 完成。

2 结果与分析

2.1 沉水植物对底泥中重金属含量的修复效果

从表 2 可以看出, 取自养殖池塘的原始底泥在种植苦草、黑藻、菹草等沉水植物前重金属 Cu、

Zn、Pb、Cd、Hg、As、Cr 的含量分别为 25.1、72.1、37.2、1.77、0.114、9.2 和 60.73 mg/kg,各重金属含量均超过浙江省土壤背景值,分别为浙江省土壤背景值的 1.67 倍、1.16 倍、30.5 倍、1.75 倍、1.23 倍和 1.22 倍,因此水产养殖可能在一定程度上造成了养殖池塘底泥中重金属的富集。经过 6 个月沉水植物苦草、黑藻、菹草的修复后,底泥中各重金属含量均有不同程度降低,对重金属 Cu、Pb、Cd、Hg 的去除率较高,但对 Cr 的去除率较低。一方面,沉水植物由于重金属元素不同的化学性质和赋存形态对其富集作用具有一定的选择性;另一方面,沉水植物对原始底泥中超标倍数较高的 Cu、Pb、Cd、Hg 的去除率较高,这与简

敏菲等^[12]的研究结果相一致,沉水植物对不同重金属的富集作用可能与底泥中各重金属的背景含量有关。从不同沉水植物看:苦草对 Cu、Cd、As 的去除率最高,分别为 47.21%、96.33% 和 38.15%;黑藻对 Zn、Pb、Hg 的去除率最高,分别为 34.81%、59.68% 和 58.77%;菹草对 Cr 的去除率最高,为 7.36%。不同沉水植物对底泥重金属污染具有不同的去除修复效果,总体而言苦草和黑藻对底泥中重金属的去除率较高,这与晏丽蓉^[5]的研究结果相类似,但不同于陈国梁等^[13]对广西刁江流域的研究结果,这可能是由于天然水域的调查相对静态模拟试验可能会受到水域不同自然环境及不同底泥性质影响所致^[14]。

表 2 沉水植物种植前后底泥中重金属的含量及其去除率

Tab.2 The contents and removal rate of heavy metals in sediment before and after planting submerged plants

重金属元素 Heavy metal	沉水植物 Submerged plant	修复前 Before restoration/(mg/kg)	修复 After restoration/(mg/kg)	去除率 Removal rate/%
Cu	苦草	25.100 ± 0.390	13.25 ± 0.52	47.21
	黑藻	25.100 ± 0.390	15.00 ± 0.81	40.24
	菹草	25.100 ± 0.390	13.27 ± 0.64	47.13
Zn	苦草	72.100 ± 3.510	58.95 ± 8.83	18.24
	黑藻	72.100 ± 3.510	47.00 ± 6.00	34.81
	菹草	72.100 ± 3.510	57.33 ± 4.33	20.49
Pb	苦草	37.200 ± 1.240	18.0 ± 4.00	51.61
	黑藻	37.200 ± 1.240	15.0 ± 1.41	59.68
	菹草	37.200 ± 1.240	18.3 ± 3.40	50.81
Cd	苦草	1.770 ± 0.005	0.065 ± 0.008	96.33
	黑藻	1.770 ± 0.005	0.075 ± 0.007	95.76
	菹草	1.770 ± 0.005	0.130 ± 0.012	92.66
Hg	苦草	0.114 ± 0.008	0.061 ± 0.007	46.49
	黑藻	0.114 ± 0.008	0.047 ± 0.008	58.77
	菹草	0.114 ± 0.008	0.067 ± 0.015	41.23
As	苦草	9.200 ± 0.180	5.69 ± 0.22	38.15
	黑藻	9.200 ± 0.180	6.10 ± 0.21	33.70
	菹草	9.200 ± 0.180	6.94 ± 0.24	24.51
Cr	苦草	60.730 ± 0.580	58.09 ± 0.51	4.35
	黑藻	60.730 ± 0.580	60.63 ± 0.08	0.16
	菹草	60.730 ± 0.580	56.26 ± 1.85	7.36

2.2 沉水植物对底泥中重金属生态风险的修复效果

采用 Newmerow 综合污染指数法评价种植沉水植物前后底泥中各重金属的综合污染风险。由图 1 可知,取自养殖池塘的原始底泥在种植苦草、黑藻、菹草等沉水植物前综合污染指数为 21.9,达到重度的污染水平。通过种植沉水植物,其底泥中的重金属综合污染风险显著降低,3 种沉水植物种植后底泥中重金属的综合污染指数范围为 1.06 ~ 1.78,均显示为轻度污染水平。

其中:种植苦草后底泥中重金属的污染指数下降最多,达到 1.06;种植菹草后底泥中重金属的污染指数下降最少,为 1.78。

然而,由于养殖池塘中投喂、捕捞等人类活动以及鱼类等水产动物的游动,底泥中重金属容易通过絮凝、沉淀、解吸附等作用进入水体和水产动物体内^[15],且不同重金属对水产动物和人体健康的潜在危害也不尽相同,因此,本文采用 Hakanson 潜在生态危害指数法将重金属元素的生态效应、环境效应和毒理学联系起来^[16],进一

步评价种植沉水植物前后底泥中各重金属元素的潜在危害。结果(图2)显示,原始底泥中重金属的潜在生态危害指数(RI)高达1 018.2,为极强的生态风险程度。通过3种沉水植物的修复作用后,其各自底泥中重金属的RI值均小于150,为轻微的生态风险程度。因此,苦草、黑藻、菹草3种沉水植物的种植修复可以有效降低底泥中重金属的潜在生态风险,这也与Newmerow综合污染指数法的评价结果相一致。

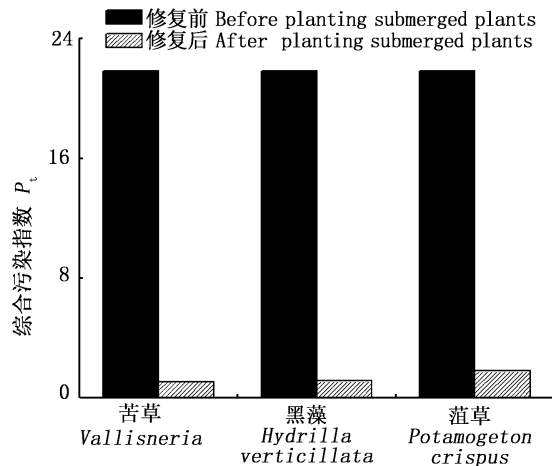


图1 沉水植物修复前后底泥中重金属的综合污染指数
Fig.1 Comprehensive pollution index of heavy metals in sediment before and after planting submerged plants

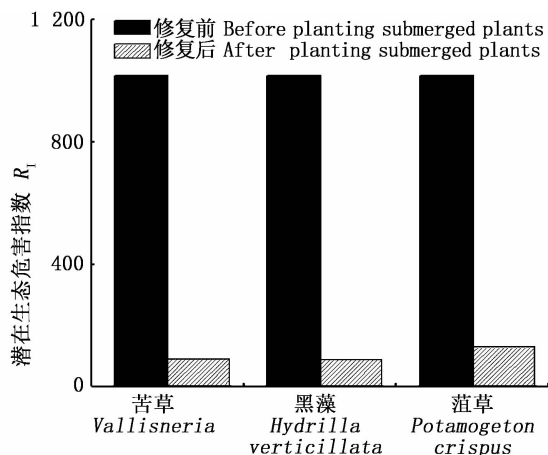


图2 沉水植物修复前后底泥中重金属的潜在生态危害指数
Fig.2 Potential ecological risk index of heavy metals in sediment before and after planting submerged plants

2.3 沉水植物修复对底泥中重金属形态的影响

由图3可以看出,原始底泥中重金属Cu、Zn、Pb、Cd、Hg、As、Cr的生物有效态(酸溶态+可还原态+可氧化态)含量占总量百分比分别为53.9%、30.2%、32.7%、54.4%、0.1%、3.9%和8.5%。通过种植沉水植物,底泥中各重金属的生物有效态比例均得到了不同程度的增加(图4),底泥中部分稳定的重金属形态转化成生物有效态,实现沉水植物对重金属元素的吸收修复。其中,Cu和Cd在沉水植物种植后生物有效态显著增加,Cu在苦草种植后生物有效态上升为63.5%,Cd在黑藻和菹草种植后生物有效态分别上升为63.4%和66.6%,这可能与原始底泥中Cu和Cd较高的生物有效性使得上述重金属元素易被沉水植物吸收利用有关。因此,Cu和Cd在沉水植物修复前后主要存在形态均为生物有效态,这与黄勤超^[17]的研究结果一致。

底泥中Zn、Pb、Hg、As、Cr在种植沉水植物后均以残渣态为主,显示上述重金属离子易结合在土壤硅铝酸盐矿物晶格中,性质较为稳定,自然条件下不易释放,对底泥中重金属的迁移和生物可利用性贡献小^[18]。值得指出的是,底泥中Hg的生物有效态在沉水植物种植前后差异显著($P < 0.05$),苦草、黑藻和菹草种植后底泥中Hg的残渣态转化为可氧化态,生物有效态分别上升为49.7%、22.5%和9.7%,显著高于原始底泥,这可能与沉水植物根系和微生物作用有关。

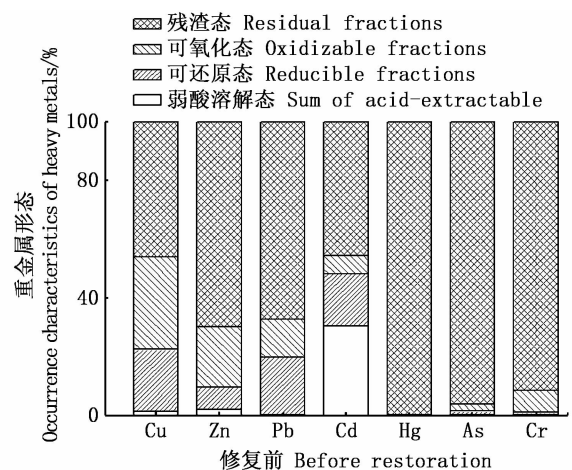


图3 沉水植物修复前底泥中重金属各形态的分布特征
Fig.3 Distribution characteristics of heavy metals forms in sediment before planting submerged plants

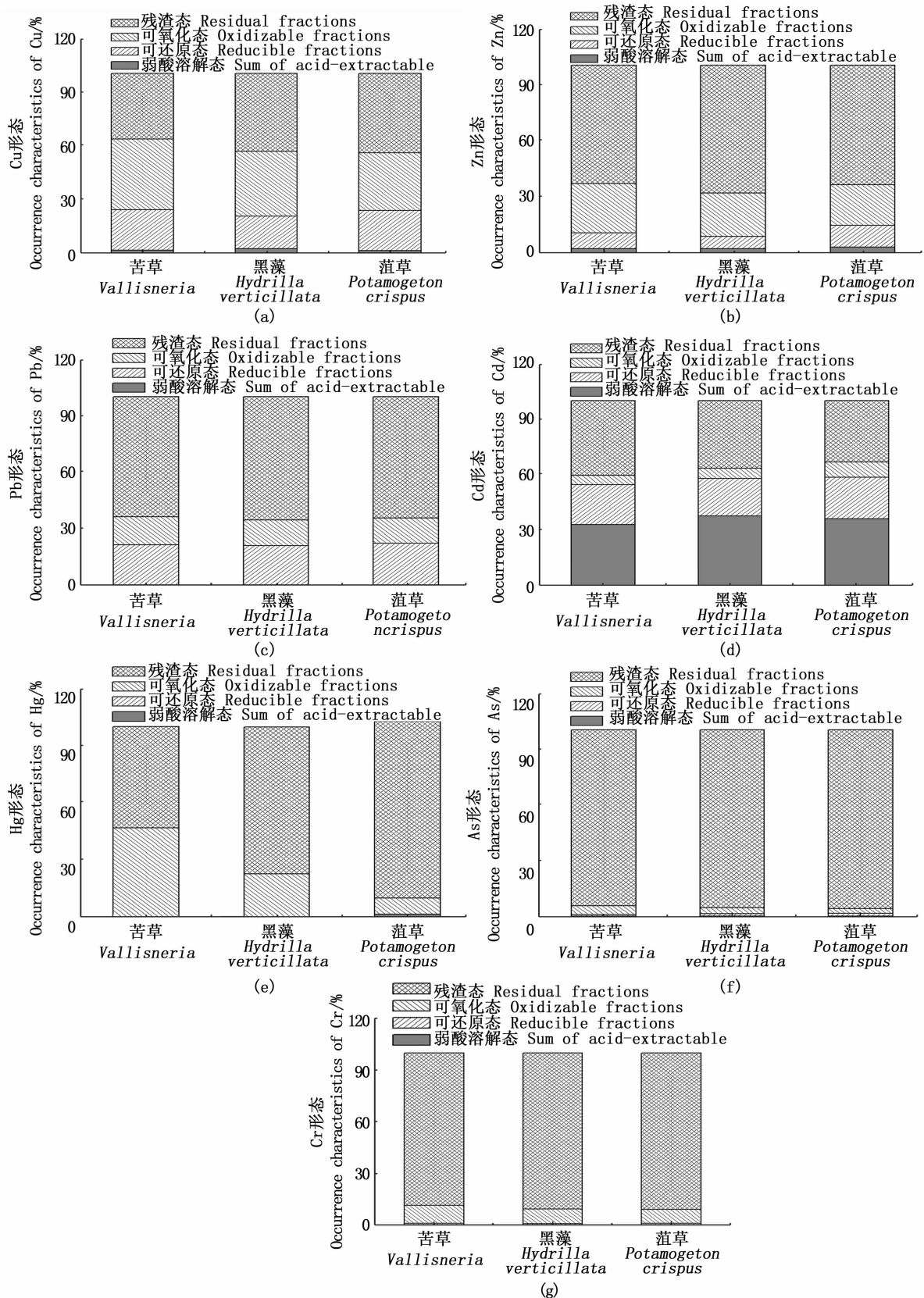


图4 沉水植物修复后底泥中重金属各形态的分布特征

Fig. 4 Distribution characteristics of heavy metals forms in sediment after planting submerged plants

2.4 沉水植物修复对底泥中重金属生物有效性和迁移率的影响

重金属元素生物有效性与其溶解度有关,MA 等^[19] 研究显示,重金属的生物有效性和迁移率一般顺序为酸溶态 > 可氧化态 > 可还原态 > 残渣态。其中,酸溶态是最倾向从固态的底泥向水相转移的形态^[20], 因此可能造成的生态风险最高。以酸溶态重金属的含量和总量的比值计算底泥中各重金属元素的迁移率(MF)。结果显示,原始底泥中各重金属的迁移率大小依次为 Cd > Zn > Cu > Pb = As = Cr > Hg, 底泥中 Cd、Zn 和 Cu 的 MF 值较高,尤其是 Cd,显著高于其他重金属元素。因此,底泥中 Cd 具有较高的潜在可迁移性和环境风险,与 RASTMANESH 等^[21] 的研究结果相一致。

通过种植 3 种沉水植物后发现,底泥中重金属 Pb、As 和 Cr 的迁移率与种植前无明显变化,但底泥中 Cu、Zn、Cd 的迁移率明显增加,其中种植黑藻后底泥中 Cu 的迁移率提高 1.2%,种植菹草后底泥中 Zn 的迁移率提高 1.1%,种植苦草、黑藻和菹草后 Cd 的迁移率分别提高 2.2%、6.9% 和 5.5%。因此,底泥中迁移率较高的重金属元素在种植沉水植物后迁移率相比其他元素提升显著。值得指出的是,原始底泥中虽然 Hg 的迁移率很低,但在种植沉水植物后,其迁移率显著增加,其潜在的环境风险需要予以关注。其次,不同沉水植物对底泥中重金属迁移率的影响也存在差异。黑藻对底泥中 Cu、Cd 的迁移率的影响大于苦草和菹草,而菹草对底泥中 Zn 和 Hg 的迁移率的影响大于苦草和黑藻。

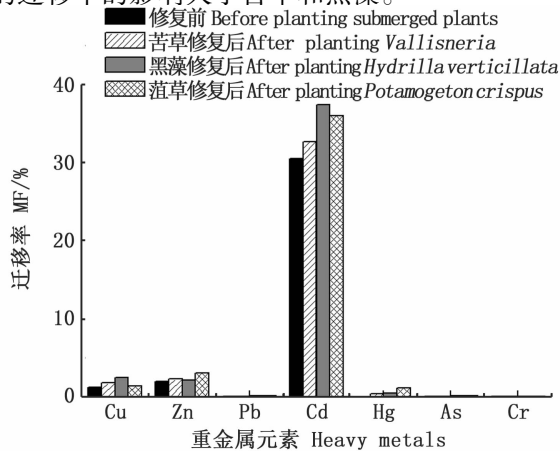


图 5 沉水植物修复前底泥中重金属的迁移率
Fig.5 Mobility factor (MF) of heavy metals in sediment before and after planting submerged plants

3 讨论

苦草、黑藻和菹草均为本地区常见的沉水植物,然而由于苦草、黑藻为春夏生长植物,而菹草为越冬植物,不同的生长条件造成其对底泥中各重金属的去除率存在差异。以类间平均距离法(Between-groups linkage)作为测量方法,相关系数(Pearson correlation)作为测量距离,对春夏季生长沉水植物(苦草、黑藻)和越冬沉水植物(菹草)中 7 种重金属的去除率进行聚类分析,得到重金属的树形聚类分析图(图 6 和 7)。从图 6 可以看出,Cd、As 相关性最好,先聚为一类,随后与 Cr、Cu 相聚;Zn、Hg、Pb 聚为一类,表示春夏季生长沉水植物对上述重金属的去除效果。这也与苦草对 Cd、As、Cu 的去除效果较好,黑藻对 Zn、Pb 的去除效果较好的结论相一致。相比春夏季生长的沉水植物,越冬沉水植物对各重金属的去除效果有所不同。从图 7 可以看出:Cu、Cr 聚为一类,进一步印证了菹草对 Cr 具有较好的去除效果;Hg、As、Pb、Cd、Zn 相关性较好,聚为一类,说明越冬沉水植物对上述重金属的去除效果相近,但弱于春夏季生长沉水植物。

Dendrogram using average linkage(between groups) rescaled distance cluster combine

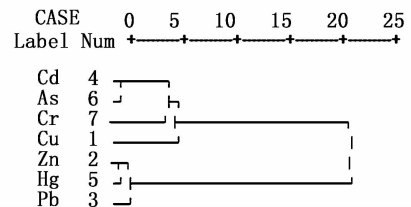


图 6 春夏季生长沉水植物中不同重金属元素的聚类分析

Fig.6 Cluster analysis on heavy metals in submerged plants grown in spring and summer

Dendrogram using average linkage(between groups) rescaled distance cluster combine

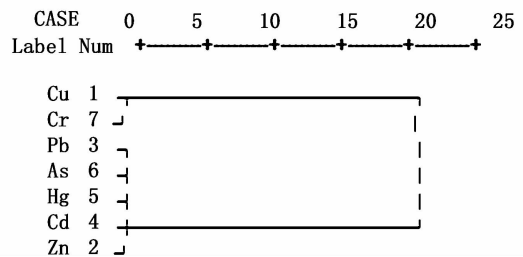


图 7 越冬沉水植物中不同重金属元素的聚类分析
Fig.7 Cluster analysis on heavy metals in submerged plants grown in winter

研究显示,沉水植物的种植有效去除了底泥中的重金属元素,减低其对环境的潜在生态风险,同时也影响了底泥中各重金属的生物有效性。相关性分析(表3)显示,底泥中重金属的去除率与底泥中重金属残渣态呈现极显著的负相关($P < 0.01$),与底泥中重金属的迁移率呈现极显著正相关($P < 0.01$),这表明沉水植物对底泥的去除效果可能与底泥中重金属的生物有效态和迁移率有关。从不同重金属元素看,底泥中重金属 Cd 的生物有效态和迁移率均较高,而 As 和 Cr 的生物有效态和迁移率均较低,因此沉水植物对底泥中 Cd 的去除效果最好,而对 As 和 Cr 的去

除效果较差,这进一步印证了上述研究结果。从不同沉水植物看,苦草、黑藻对底泥中重金属的去除率与底泥中重金属残渣态呈现显著负相关($P < 0.05$,表4-5),苦草、菹草对底泥中重金属的去除率与底泥中重金属的迁移率呈现显著负相关($P < 0.05$,表6)。不同沉水植物对底泥中重金属的去除效果与底泥中重金属的生物有效态和迁移率的相关性有所区别,这可能与不同沉水植物对底泥中重金属的富集能力有关。因此,综合考虑底泥中重金属的生物有效态含量和迁移率可以更好地表征沉水植物对底泥中复合重金属污染的去除效果。

表3 沉水植物修复后底泥中重金属各赋存形态与重金属去除率、迁移率的相关关系

Tab.3 Correlations among the removal rate, mobility factor (MF) and distribution characteristics of heavy metals forms in sediments after planting submerged plants

	酸溶态 Sum of acid- extractable	可还原态 Reducible fraction	可氧化态 Oxidizable fraction	残渣态 Residual fraction	去除率 Removal rate	迁移率 Mobility factor
酸溶态 Sum of acid-extractable	1	0.746 **	0.887 **	0.400	-0.299	-0.121
可还原态 Reducible fraction		1	0.749 **	0.262	-0.208	-0.303
可氧化态 Oxidizable fraction			1	0.667 **	-0.525 *	-0.287
残渣态 Residual fraction				1	-0.769 **	-0.338
去除率 Removal rate					1	0.782 **
迁移率 Mobility factor						1

注: * 表示 0.05 水平(双尾)上显著相关; ** 表示 0.01 水平(双尾)上显著相关

Notes: * Correlation is significant at the 0.05 level(2-tailed); ** Correlation is significant at the 0.01 level(2-tailed)

表4 苦草修复后底泥中重金属各赋存形态与重金属去除率、迁移率的相关关系

Tab.4 Correlations among the removal rate, mobility factor (MF) and distribution characteristics of heavy metals forms in sediments after planting *Vallisneria*

	酸溶态 Sum of acid- extractable	可还原态 Reducible fraction	可氧化态 Oxidizable fraction	残渣态 Residual fraction	去除率 Removal rate	迁移率 Mobility factor
酸溶态 Sum of Acid-extractable	1	0.715	0.925 **	0.447	-0.379	-0.129
可还原态 Reducible fraction		1	0.752	0.285	-0.265	-0.317
可氧化态 Oxidizable fraction			1	0.705	-0.599	-0.280
残渣态 Residual fraction				1	-0.801 *	-0.333
去除率 Removal rate					1	0.798 *
迁移率 Mobility factor						1

注: * 表示 0.05 水平(双尾)上显著相关; ** 表示 0.01 水平(双尾)上显著相关

Notes: * Correlation is significant at the 0.05 level(2-tailed); ** Correlation is significant at the 0.01 level(2-tailed)

表 5 黑藻修复后底泥中重金属各赋存形态与重金属去除率、迁移率的相关关系

Tab.5 Correlations among the removal rate, mobility factor (MF) and distribution characteristics of heavy metals forms in sediments after planting *Hydrilla verticillata*

	酸溶态 Sum of acid- extractable	可还原态 Reducible fraction	可氧化态 Oxidizable fraction	残渣态 Residual fraction	去除率 Removal rate	迁移率 Mobility factor
酸溶态 Sum of acid- extractable	1	0.640	0.905 **	-0.306	-0.207	-0.160
可还原态 Reducible fraction		1	0.676	0.136	-0.116	-0.345
可氧化态 Oxidizable fraction			1	0.633	-0.507	-0.318
残渣态 Residual fraction				1	-0.790 *	-0.339
去除率 Removal rate					1	-0.742
迁移率 Mobility factor						1

注: * 表示 0.05 水平(双尾)上显著相关; ** 表示 0.01 水平(双尾)上显著相关

Notes: * Correlation is significant at the 0.05 level(2-tailed); ** Correlation is significant at the 0.01 level(2-tailed)

表 6 菹草修复后底泥中重金属各赋存形态与重金属去除率、迁移率的相关关系

Tab.6 Correlations among the removal rate, mobility factor (MF) and distribution characteristics of heavy metals forms in sediments after planting *Potamogeton crispus*

	酸溶态 Sum of acid- extractable	可还原态 Reducible fraction	可氧化态 Oxidizable fraction	残渣态 Residual fraction	去除率 Removal rate	迁移率 Mobility factor
酸溶态 Sum of acid- extractable	1	0.804 *	0.919 **	0.447	-0.305	-0.099
可还原态 Reducible fraction		1	0.850 *	0.340	-0.207	-0.290
可氧化态 Oxidizable fraction			1	0.680	-0.475	-0.279
残渣态 Residual fraction				1	-0.719	-0.344
去除率 Removal rate					1	0.823 *
迁移率 Mobility factor						1

注: * 表示 0.05 水平(双尾)上显著相关; ** 表示 0.01 水平(双尾)上显著相关

Notes: * Correlation is significant at the 0.05 level(2-tailed); ** Correlation is significant at the 0.01 level(2-tailed)

沉水植物对底泥中重金属的去除效果不仅与重金属元素和沉水植物的种类有关,还取决于重金属从底泥中的释放机制,其中 pH、溶解氧、水温等环境因素均会影响底泥中重金属的释放过程。魏俊峰等^[22]的研究结果表明,污染底泥主要在酸性(pH < 4)条件下发生重金属释放,且随着 pH 的升高释放量迅速下降;蔡金娟^[23]研究显示,随着底泥有机质含量升高,重金属的富集作用增强,重金属会被螯合、固定,进而降低其在环境中的危害程度。在实际养殖过程中, pH 往往偏高且底泥有机质含量较高,因此不利于沉水植物对底泥中重金属的去除效果。相反,由于底泥中的重金属经过曝气后由原来相对稳定的存在形态逐渐向生物易于吸收的结合态转化,增加重金属的生物毒性^[24],且随着温度升高,底泥中的

重金属的释放量也会显著增加^[25]。因此,水产养殖过程中较高的水温和曝气等条件可能增加底泥中重金属的释放,从而促进沉水植物对底泥中重金属的去除效果。此外,增加底泥中重金属的生物有效性不仅可以提升沉水植物对底泥中重金属的去除效果,也可能对鱼类等水产动物带来富集风险,因此,在实际的生产过程中需要综合考虑,进一步开展相关研究。

4 结论

本研究通过种植沉水植物对底泥中重金属 Cu、Zn、Pb、Cd、Hg、Cr 进行修复作用研究发现:沉水植物修复可以有效去除底泥中重金属污染,其中对底泥中 Cu、Pb、Cd、Hg 的去除率较高,但对 Cr 的去除率较低。沉水植物修复有效减低

了底泥中重金属的生态风险,通过3种沉水植物的修复作用后,其各自底泥中重金属的 R_1 值均小于150,为轻微的生态风险程度。

不同季节生长的沉水植物对不同重金属的修复效果不同。聚类分析显示,苦草、黑藻等春夏季生沉水植物对Cd、As、Cu、Zn、Pb的去除效果较好,而菹草等越冬沉水植物对Cr的去除作用较好。底泥中重金属形态分析显示,沉水植物修复前后,Cu、Cd主要以生物有效态形式存在,Zn、Pb、Hg、As、Cr则以残渣态形式存在。沉水植物修复前底泥中Cd、Zn和Cu的迁移率较高,尤其是Cd,显著高于其他重金属元素;修复后Pb、As和Cr的迁移率与种植前无明显变化,但Cu、Zn、Cd的迁移率明显增加。因此,底泥中生物有效态含量和迁移率较高的Cu和Cd在沉水植物修复后底泥中生物有效态含量和迁移率相比其他元素显著增加。此外,相关性分析显示,底泥中重金属的去除率与其生物有效态含量和迁移率均呈现极显著正相关($P < 0.01$)。因此,底泥中重金属的生物有效态含量和迁移率可以有效表征沉水植物对底泥中复合重金属污染的去除效果。

参考文献:

- [1] SALOMONS W, FÖRSTNER U. Metals in the hydrocycle [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- [2] 张树金,李廷轩,邹同静,等.铅锌尾矿区优势草本植物体内铅及氮、磷、钾含量变化特征[J].草业学报,2012,21(1):162-169.
ZHANG S J, LI T X, ZOU T J, et al. Variability of nitrogen, phosphorus, potassium and lead concentration of nine predominant herbaceous plant species in a lead-zinc mining tailing [J]. Acta Prataculturae Sinica, 2012, 21(1): 162-169.
- [3] 霍姮翠.沉水植物在湿地底泥修复中的效应研究[D].上海:上海海洋大学,2011.
HUO H C. Studies on application and effect of sediment restoration by submerged plants in wetlands[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2011.
- [4] 李巧云,曾清如,廖柏寒,等.沉水植物对沉积物中铜锌铅的富集[J].水土保持学报,2012,26(5):177-181.
LI Q Y, ZENG Q R, LIAO B H, et al. Enrichment effect of submerged plants on Cu, Zn, Pb in sediments[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2012, 26(5): 177-181.
- [5] 晏丽蓉.几种沉水植物对底泥中镉、铜、铅、锌修复作用的研究[D].金华:浙江师范大学,2013.
YAN L R. The restoration effect of several kinds of submerged macrophytes on Cd, Cu, Pb, Zn in sediments of aquatics system [D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2013.
- [6] YANG Z F, WANG Y, SHEN Z Y, et al. Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the main stream, tributaries, and lakes of the Yangtze River Catchment of Wuhan, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2/3): 1186-1194.
- [7] 焦伟,卢少勇,牛勇,等.环太湖河流沉积物中生物有效态重金属分布[J].环境化学,2013,32(12):2315-2320.
JIAO W, LU S Y, NIU Y, et al. Distribution of bioavailable heavy metals in river sediments of Lake Taihu[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(12): 2315-2320.
- [8] 孔明,董增林,晁建颖,等.巢湖表层沉积物重金属生物有效性生态风险评价[J].中国环境科学,2015,35(4):1223-1229.
KONG M, DONG Z L, CHAO J Y, et al. Bioavailability and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Lake Chaohu [J]. China Environmental Science, 2015, 35(4): 1223-1229.
- [9] 施沁璇,赵汉取,王俊,等.湖州市养殖池塘表层沉积物重金属风险评价及其来源分析[J].淡水渔业,2015,45(6):80-84.
SHI Q X, ZHAO H Q, WANG J, et al. Potential ecological risk assessment and source analysis of heavy metals in surface sediments from aquaculture ponds in Huzhou City [J]. Freshwater Fisheries, 2015, 45(6): 80-84.
- [10] URE A M, QUEVAUVILLE R, MUNTAU H, et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1993, 51(1/4): 135-151.
- [11] 张凤英,阎百兴,朱立禄.松花江沉积物重金属形态赋存特征研究[J].农业环境科学学报,2010,29(1):163-167.
ZHANG F Y, YAN B X, ZHU L L. Speciation of heavy metals in sediment of the Songhua River, northeast of China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(1): 163-167.
- [12] 简敏菲,弓晓峰,游海,等.水生植物对铜、铅、锌等重金属元素富集作用的评价研究[J].南昌大学学报(工科版),2004,26(1):85-88.
JIAN M F, GONG X F, YOU H, et al. Assessment of pollution and enrichment of heavy metals of Cu, Pb, Zn on aquatic plants [J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 2004, 26(1): 85-88.
- [13] 陈国梁,林清.广西刁江流域不同沉水植物对重金属富集产生的环境修复作用[J].广西师范学院学报(自然科学版),2008,25(4):57-60,65.
CHEN G L, LIN Q. Indicators of different submerged plants

- for heavy pollution of Diaojiang River[J]. Journal of Guangxi Teachers Education University (Natural Science Edition), 2008, 25(4): 57-60, 65.
- [14] 乔旭, 王沛芳, 郑莎莎, 等. 水生植物去除重金属机制及生理响应研究综述[J]. 长江科学院院报, 2015, 32(5): 15-20.
- QIAO X, WANG P F, ZHENG S S, et al. Review of studies on the mechanism of removing heavy metals by aquatic plants and the physiological response of plants [J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2015, 32(5): 15-20.
- [15] ZOOMIS T, SCHMIDT A, GRIGOROVA L, et al. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation[J]. Science of the Total Environment, 2001, 266(1/3): 195-202.
- [16] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [17] 黄勤超. 利用睡莲、荷花对黑臭河道底泥中 PAHs 和重金属的修复研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2013.
- HUANG Q C. Study on removal of PAHs and heavy metals in malodorous river sediment using *Nymphaeactetra gonageorgi* and *Nelumbo nucifera* [D]. Shanghai: East China Normal University, 2013.
- [18] TEASDALE P R, APTE S C, FORD P W, et al. Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie Harbour, Western Tasmania [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2003, 57(3): 475-487.
- [19] MA L Q, RAO G N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils[J]. Journal of Environment Quality, 1997, 26(1): 259-264.
- [20] LI Q S, WU Z F, CHU B, et al. Heavy metals in coastal wetland sediments of the Pearl River Estuary, China [J]. Environmental Pollution, 2007, 149(2): 158-164.
- [21] RASTMANESH F, MOORE F, KESHAVARZI B. Speciation and phytoavailability of heavy metals in contaminated soils in Sarcheshmeh Area, Kerman Province, Iran [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2010, 85(5): 515-519.
- [22] 魏俊峰, 吴大清, 彭金莲, 等. 污染沉积物中重金属的释放及其动力学 [J]. 生态环境, 2003, 12(2): 127-130.
- WEI J F, WU D Q, PENG J L, et al. Release and kinetics of heavy metals from the contaminated sediments [J]. Ecology and Environment, 2003, 12(2): 127-130.
- [23] 蔡金娟. 东平湖底泥重金属污染评价及释放机理的研究 [D]. 济南: 山东农业大学, 2006.
- CAI J J. Pollution assessment and release mechanism of heavy metals in sediments of Dongping Lake [D]. Jinan: Shandong Agricultural University, 2006.
- [24] 陆永正, 董德明, 沈秀娥, 等. 曝气对河流沉积物中重金属 Cu、Pb、Zn 和 Cd 释放的影响 [J]. 吉林大学学报(理学版), 2005, 43(6): 877-881.
- LU Y Z, DONG D M, SHEN X E, et al. Effect of aeration on heavy metals Cu, Pb, Zn and Cd release from river sediment [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2005, 43(6): 877-881.
- [25] 李鱼, 刘亮, 董德明, 等. 城市河流淤泥中重金属释放规律的研究 [J]. 水土保持学报, 2003, 17(1): 125-127.
- LI Y, LIU L, DONG D M, et al. Study on release of heavy metals from sludge in the city-crossing river [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2003, 17(1): 125-127.

Bioavailability of heavy metals in aquaculture pond sediments with submerged plants

SHI Qinxuan^{1,2,3}, YE Xueping^{1,2,3}, SUN Boyi^{1,2,3}, ZHOU Dongren^{1,2,3}, GAO Sheng³, LUO Yizhi^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Healthy Freshwater Aquaculture, Ministry of Agriculture and Rural affairs, Huzhou 313001, Zhejiang, China; 2. Key Laboratory of Fish Health and Nutrition of Zhejiang Province, Huzhou 313001, Zhejiang, China; 3. Zhejiang Institute of Freshwater Fisheries, Huzhou 313001, Zhejiang, China)

Abstract: This paper is aimed at restoration of aquaculture pond sediments with submerged plants. We chose plastic boxes to make a terrarium and selected three kinds of submerged plants, namely *Vallisneria*, *Potamogeton crispus* and *Hydrilla verticillata* to plant on sediments. Then we investigated the total contents and occurrence characteristic of heavy metals (Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, As, Cr) in sediments and analyzed their bioavailabilities. Results showed that the contents of heavy metals in aquaculture pond sediments were rather high, which may lead to high ecological risk. After planting submerged plants, we found that the contents of heavy metals in sediments were lower and their ecological risks were reduced. Compared with all heavy metal elements, we discovered that submerged plant restoration showed a good removal effect on Cu, Pb, Cd and Hg, while it appeared poor to Cr in sediments. There are different restoration effects between submerged plants which lived in different seasons. Cluster Analysis showed that submerged plants that grew in spring and summer can obtain a better restoration effect to Cd, As, Cu, Zn, Pb, while overwintering plant can reduce the content of Cr more efficiently. Speciation analysis on heavy metal in sediment reflected that bioavailability fraction contents of Cu, Cd and their mobility factor (MF) were higher before planting submerged plants. After restoration, the bioavailability fraction contents and MF of Cu, Cd increased significantly compared with the others. Besides, it showed extremely significant correlation ($P < 0.01$) between the bioavailability fraction contents of heavy metals and their MF to the removal rate of heavy metal. In conclusion, the bioavailability and MF of heavy metals in sediment can effectively characterize the removal effect of heavy metal restoration with submerged plants.

Key words: submerged plant; sediment; heavy metal; removal effect; occurrence characteristic; bioavailability