

化学提取法与梯度扩散薄膜技术提取太湖沉积物中有效砷的比较

张茜¹, 张宇峰^{1*}, 王晓蓉², 罗军³

(1.南京工业大学环境学院, 南京 210009; 2.南京大学环境学院污染控制和资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 3.Lancaster Environment Centre, Lancaster University, Lancaster LA1 4YQ, UK)

摘要:以底栖生物河蚬(*Corbicula fluminea*)为实验生物,外源三价砷污染太湖沉积物为研究对象,利用生物富集实验分别比较了DGT(Diffusive gradients in thin films)梯度扩散薄膜技术和化学连续提取法所测浓度与河蚬中砷的生物有效性的相关性,并分析了这两种方法的差异。实验结果显示随着沉积物中染毒的总砷浓度(9.48, 14.12, 19.88, 26.86, 35.66, 46.42, 54.25 mg·kg⁻¹)增加,DGT测得砷浓度和化学提取法所测砷含量也随之增加,Pearson 相关系数均在 0.98 以上($P<0.01$),表明这两种技术均能很好地预测沉积物中有效砷含量。通过河蚬对三价砷的暴露实验,发现当沉积物总砷含量在 35.66 mg·kg⁻¹ 以下时,暴露 14 d 和 28 d 后河蚬体内富集的总砷含量与暴露浓度增加趋势一致。Pearson 分析结果显示 DGT 法和化学提取法测得结果均与河蚬体内砷的富集量显著相关,因此这两种方法都可用于预测河蚬体内肉质部的总砷富集量。

关键词:梯度扩散薄膜技术;化学提取法;生物有效性;砷;河蚬

中图分类号:X830.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)07-1398-06

Comparison of Sequential Chemical Extraction Procedure and DGT Technique to Measure Effective Arsenic in Sediment of Lake Taihu, China

ZHANG Qian¹, ZHANG Yu-feng^{1*}, WANG Xiao-rong², LUO Jun³

(1.College of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009,China; 2.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093,China; 3.Lancaster Environment Centre, Lancaster University, Lancaster LA1 4YQ, UK)

Abstract: Diffusive gradients in thin films (DGT) technique and a sequential chemical extraction procedure were compared in this paper, through the bioaccumulation of clam (*Corbicula fluminea*) cultivated in sediment, which collected from Lake Taihu, exposed to trivalent arsenic (9.48, 14.12, 19.88, 26.86, 35.66, 46.42, 54.25 mg·kg⁻¹). The effective arsenic concentration was measured by DGT and chemical extraction procedure. Results showed that As concentration measured by these methods had a good correlation with As contents in sediments with the high pearson correlation coefficients (0.98, $P<0.01$), which means these two methods can be used to predict As contents in sediments. The As contents in soft tissues of clam had the same trend with the total As in sediments when As content was below 35.66 mg·kg⁻¹ after exposed for 14 days and 28 days. According to pearson's correlation analysis, bioavailability of arsenic could be estimated by both DGT and the sequential chemical extraction procedure, suggesting that these two method can be a good tool to predict the bioaccumulation of total As in clam soft tissue.

Keywords: DGT; chemical extraction procedure; bioavailability; arsenic; clam (*Corbicula fluminea*)

收稿日期: 2010-12-02

基金项目: 国家重大基础(973)研究项目: 湖泊沉积物多介质迁移转化与沉积物基准(2008CB418203); 欧盟科技合作专项(0911); 水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07316-004)

作者简介: 张茜(1986—), 女, 硕士研究生, 主要从事湖泊污染调查和生态毒理诊断研究。E-mail: zhangqian106@163.com

*** 通讯作者:** 张宇峰 E-mail: zhangyuf99@126.com

砷是自然界中广泛存在的有毒类金属。近年来,由于工业快速发展所引发的矿产开采和含砷污染物排放,加剧了砷向自然界的释放,对环境具有潜在毒性。而砷污染物进入水体后通常累积于沉积物中,最终通过食物链威胁人类生存环境,因此对湖泊沉积物中砷的研究成为目前关注的热点之一。太湖流域是中国经济发展较快,人口密集的地区,太湖底泥是众多污染物在水环境中迁移转化的载体和归宿,对环境污染的潜在威胁也日益加剧。

世界河流沉积物中砷的平均含量约为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [1], 上世纪 30 年代以前太湖地区的砷尚低于此水平,之后便逐渐增加,70 年代末期以来开始加剧 [2]。随着太湖周边工业污染的加剧,底泥的砷含量呈现逐年上升的趋势,特别是 2000 年以后太湖地区的砷污染更有加剧的趋势。2002 年 3 月向勇等 [3] 对全太湖 20 个点的底泥的监测数据显示太湖沉积物中总砷平均含量已达 $10.48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最高点达到 $40.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。2004 年 3 月全湖 21 个监测点数据表明太湖地区沉积物总砷浓度范围为 $4.23 \sim 23.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均值为 $12.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [4]。2005 年陈守莉等 [5] 对太湖中相对较清洁、污染程度稍轻的西湖、中湖和东湖的沉积物进行了分析,发现其中总砷的质量分数也高达 $0.52 \sim 18.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均值为 $11.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。面对日益加剧的太湖砷污染问题,国内大部分研究主要集中在沉积物总砷含量调查方面,而对其中砷的生物有效性研究却鲜有涉及。

目前一种新兴的 DGT 技术以 Fick 第一定律为理论基础,通过对在特定时间内穿过特定厚度的扩散膜的某一离子进行定量化测量计算从而获得某一离子的准确的浓度值 [6], 其操作简便灵活,适合于对污染物的原位测定 [7-8], 并可以很好地预测土壤和水体中金属的生物有效性 [9-10]。DGT 装置主要由扩散相、结合相和密闭装置组成 [6], 不同的扩散相和结合相可以富集测定不同重金属,其中以聚丙烯酰胺为扩散相,水合氧化铁为结合相的 DGT 装置可以快速有效地测定水体和沉积物中的无机砷 [11]。生物有效性是指污染物成分被生物体利用的实际程度,与污染物存在形态有直接关系。生物有效性又称生物利用度,以往在环境沉积物方面仍主要采用化学连续提取法对金属形态进行分析,从而预测沉积物重金属的潜在毒性,但是必须根据对底栖动、植物的暴露培养实验或建立模型来加以验证化学提取法的有效性 [12-13]。

河蚬 (*Corbicula fluminea*) 是一种淡水双贝壳类软体动物,主要产于亚洲,20 世纪 80 年代后美国和欧

洲等地也有养殖。河蚬广泛分布于河口、河道和湖泊,主要栖息于表层沉积物 ($10 \sim 50 \text{ mm}$) 中,这种双壳类滤食软体动物的肉质部可以富集重金属,是一种理想的底栖环境指示生物 [14]。本实验以河蚬为实验对象,在外源性砷污染湖泊沉积物中暴露一定时间后,测定河蚬体内总砷富集量,并分别与 DGT 和化学连续提取法所测沉积物中砷含量进行比较,以探讨这两种方法的差异,为今后进一步研究提供实验依据。

1 材料与方 法

1.1 样品采集

利用彼得森采泥器采集江苏太湖地区湖心位置 ($31^{\circ}3'19.40'' \text{ N}$, $120^{\circ}8'57.50'' \text{ E}$) 的表层沉积物,采集的样品用 25 L 塑料桶封装。采集沉积物前先采集该点的表层湖水,并用塑料桶封装带回实验室。

1.2 沉积物的染毒和老化处理

将塑料桶外壁用黑色塑料带包住,以尽量维持湖底避光状态。每桶称量 1 kg 左右湿泥,加入适量在采样点采集的湖水以保持沉积物的湿润 (含水率 $47\% \pm 10\%$) 并搅拌均匀,泥厚度约 5 cm。为了更好地模拟估测未来几年内太湖底泥的实际砷含量与形态的关系,本实验设计在采集的太湖沉积物中人工添加不同浓度的 As_2O_3 。并老化 50 d,每日搅拌上述沉积物以保证加入的砷均匀分布在沉积物中。在老化期间注意使沉积物始终保持上述湿润状态,老化后向每个实验桶中加入 4 L 原位采集的表层湖水,静置 30 d 待泥水平衡。取老化后的湿泥,自然风干后仔细研磨过 80 目尼龙筛,密封于塑料袋中保存。

1.3 暴露实验

实验生物选自洪泽湖河蚬养殖示范区 4 月生长繁殖期河蚬,室内驯养一段时间后挑选外壳 2 cm 左右、大小一致的河蚬饥饿培养 2 d 后置于染毒实验桶中,室内保持通风,自然采光,养殖期间光暗时间比为 13:11。河蚬在染毒沉积物中暴露 14 d 和 28 d 后,在每个暴露浓度点中分别随机选取 20 只,取其肉质部分用超纯水洗净 [15],经真空冷冻干燥后粉碎混合,待测总砷含量。

1.4 DGT 实验

河蚬暴露实验结束后,将 DGT 装置 (Research Ltd, Lancaster LA2 0QJ, UK) 放入上述沉积物中,注意避免膜窗口挤压和破损。静置 24 h 后取出,记录 DGT 装置放入和取出的准确时间和泥温,立刻用超纯水将取出的 DGT 装置表面的颗粒物清洗干净,打开 DGT

装置并用塑料镊子将其中的吸附膜取出,用 1 mL 浓硝酸浸泡至少 24 h^[16],然后取其提取液,稀释后待测。

1.5 砷形态的连续提取实验

目前,国内对砷形态的研究多采用 Tissier 法^[17-19]或 BCR 连续提取法^[20],国外对砷形态分级提取也没有统一的方法,Bombach 等^[21]将砷形态分为 7 态进行研究,Keon 等^[22]则将沉积物中的砷更加详细的分成了 8 种形态。本实验参考上述研究方法,结合实际情况针对生物可利用的 4 种砷形态进行了研究,鉴于残渣态砷一般结合在矿物晶体中难以释放,对动植物的生物有效性影响很小,本实验不予考虑。

称取 0.300 0 g 风干过筛后的沉积物样品于 50 mL 聚四氟乙烯管中,按照表 1 的连续提取方法,加入提取剂置于 25 °C 恒温振荡箱中恒温振荡一定时间,取出后以 3 500 r·min⁻¹ 离心 20 min,取出上清液并在残渣中加入等体积的超纯水,清洗振荡 15 min,注意事先人工将残渣摇散。之后重复上述离心步骤,合并两次上清液,4 °C 冷藏保存待测。

1.6 测定方法和统计分析

沉积物总砷含量采用 1:1 王水消解法(GB/T 22105.2—2008 土壤中总砷的测定)。以标准物质湖积物 GBW07423(GSS-9)为质控检样,测量相对误差<10%。实验动物河蚬的肉质部分经真空冷冻干燥后用干灰化法消解(GB/T 5009.11—2003 食品中总砷及无机砷的测定),以扇贝 GBW10024(GSB-15)为质控检样,测量相对误差<7%。每个样品采用 3 个平行以保证实验的精确度。本实验中砷浓度均采用 Z-8100 石墨炉原子吸收分光光度计(Hitachi,Tokyo,Japan)测定。实验所用盐酸和硝酸均为工艺超纯,其他试剂为分析纯。采用 SPSS13.0 处理数据,Origin8.0 软件作图,实验结果为平均值±标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 DGT 提取有效砷与沉积物中砷含量的关系

沉积物中的砷首先释放到间隙水中,进而扩散至

整个水体,并在间隙水和水体中达到动态平衡。在还原条件下,沉积物中的砷主要以三价砷的形式存在,很容易被 DGT 中的水合氧化铁结合层吸附。DGT 不是直接测量间隙水中某一元素的实际浓度^[23],而是测量其与沉积物接触表面处的间隙水中某一元素在放置时间内的平均浓度。沉积物中总砷含量与 DGT 装置所测沉积物中砷浓度的关系如图 1 所示。

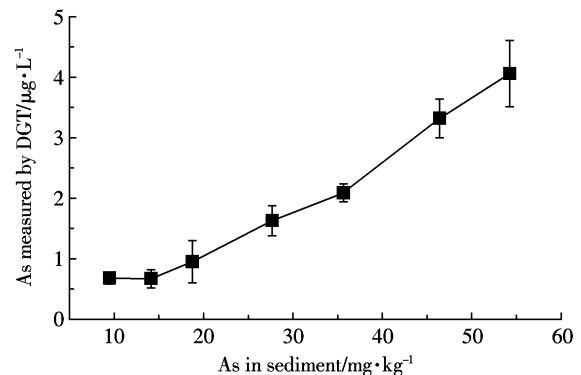


图 1 DGT 所测砷浓度与沉积物中总砷含量的关系

Figure 1 The relationship between As concentrations measured by DGT and total As in contaminated sediments

随着染毒梯度的增加,DGT 测得沉积物-水界面处砷浓度与沉积物中总砷含量呈线性关系($R^2=0.973$)。用 SPSS 软件对 DGT 测得砷浓度与沉积物中总砷含量做相关分析,在 0.01 水平(双尾)上达到显著相关,Pearson 相关系数 0.983,表明 DGT 所测得砷浓度与沉积物中总砷含量有很好的相关性。

2.2 化学连续提取法测得不同砷形态与沉积物中砷含量的关系

用化学连续提取法测得不同形态砷含量,结果如图 2 所示。因为残渣态中的生物可利用度很低,本文不再深入研究。B1(水溶、可交换、碳酸盐结合态)相对于其他形态而言,是最易释放,也是易被生物利用的形态,B1 态仅占总提取出有效态的 2.8%左右;B2(易还原态)^[20]部分提取的有效态也称 Fe-Mn 结合态,是砷与 Fe-Mn 氧化物联系在一起被包裹或本身就成

表 1 一种连续提取法分析沉积物中砷形态^[20-21]

Table 1 Speciation analysis of arsenic in sediments using a sequential extraction protocol^[20-21]

步骤	砷形态	提取剂	水土比	振荡时间
1	水溶、可交换和碳酸盐结合态(B1) Water soluble, exchangeable, carbonate	0.11 mol·L ⁻¹ HAc	1:20	10 h
2	易还原态(B2)Easily reducible	0.1 mol·L ⁻¹ NH ₂ OHCl HNO ₃ 调节 pH=2	1:100	12 h
3	中度还原态(B3)Moderately reducible	0.2 mol·L ⁻¹ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 和 0.2 mol·L ⁻¹ H ₂ C ₂ O ₄	1:100	24 h
4	有机物和硫化物结合态(B4)Organic matter and sulfide	5 mLH ₂ O ₂ , 室温间歇振荡 1 h; 85 °C 水浴间歇振荡 1 h, 再加 0.1 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc(HNO ₃ 调节 pH=2)	1:100	16 h

为氢氧化物沉淀的部分,一般不易释放,随着浓度的上升占总有效砷的比例呈现出递增的趋势,占总有效砷的6.3%~22.8%;B3(中度还原态)占有效砷的比例最大,为72%±8%,但并没有随着染毒梯度的增加而呈现明显的变化;B4(有机物和硫化物结合态)占总有效砷的10%左右,由于该形态在强氧化条件下才可以提取得到,沉积物只能在强氧化环境中才能释放该部分的砷,而沉积物一般处于还原状态,因此该部分得到的砷形态已经比较难于被生物吸收利用了。

由图2可见,易还原态B2和中度还原态B3提取所得砷是总可提取态砷的主要提取形态。根据总量守恒算出的四步连续提取测得可以被生物富集的有效砷仅占总砷的29.1%±3.6%,大部分砷依然存在于难于被生物吸收的残渣态中。

将4种有效态砷测得含量分别沉积物中总砷含量做相关分析,均达到显著相关($P<0.01$),Pearson相关系数分别为0.930,0.941,0.964,0.982,其中总有效砷与沉积物总砷含量的关系达到0.985。这表示随着

染毒梯度的增加,化学连续提取法得到的各态有效砷含量与沉积物中总砷含量也有很好的相关性。

2.3 DGT提取有效砷与河蚬体内砷富集量的关系

将暴露在染毒沉积物中14 d和28 d的河蚬体内砷富集量与测得沉积物中砷含量(图3)分别比较发现,在暴露实验中河蚬肉质部的金属含量差异较大,这与环境因子的变化和软体动物的生理特征有很大关系^[24]。而且暴露时间的长短对河蚬肉质部砷富集量没有表现出明显差异,这可能是沉积物中的砷大多数是以生物难以利用的形式贮存在矿物晶格中,在水环境还原条件下不易释放。图2所示的化学提取法测得有效砷占总砷比例也较低,也可以验证这一点。

部分暴露浓度下富集14 d的河蚬肉质部总砷含量高于富集28 d的含量,根据Sebesvari等^[14]的研究结果,河蚬在短期暴露下对砷有很高的富集能力。但是随着暴露时间的增加,河蚬体内富集的总砷的形态发生变化或随着新陈代谢排出。总体而言随着沉积物总砷浓度的增加,河蚬肉质部的富集量在沉积物砷浓度为9.48~35.66 mg·kg⁻¹范围内也随之增加。

以SPSS软件做显著性分析,发现与空白组相比,在砷浓度26.86 mg·kg⁻¹沉积物暴露下首先达到显著差异($P<0.05$),在35.66 mg·kg⁻¹达到极显著差异($P<0.01$),但在46.42 mg·kg⁻¹和54.25 mg·kg⁻¹这两个高浓度暴露下对砷的富集量反而有所减少。这可能是生物在高浓度暴露下受到组织损伤,自身的累积量达到饱和,体内的富集量不随着浓度增加继续上升。因此,只考虑实验设计前5个浓度梯度范围内(9.48~35.66 mg·kg⁻¹)的DGT提取有效砷与河蚬肉质部砷的富集量的关系(表2)。

由表2可见,化学提取法和DGT装置在表征沉

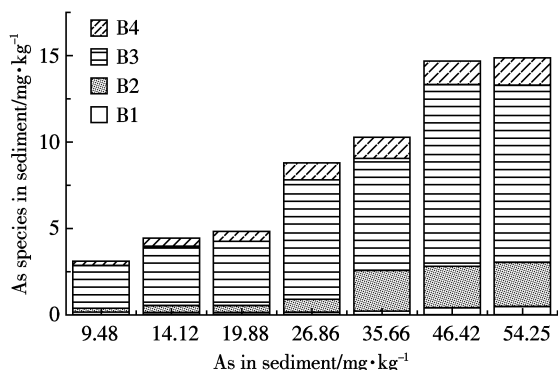
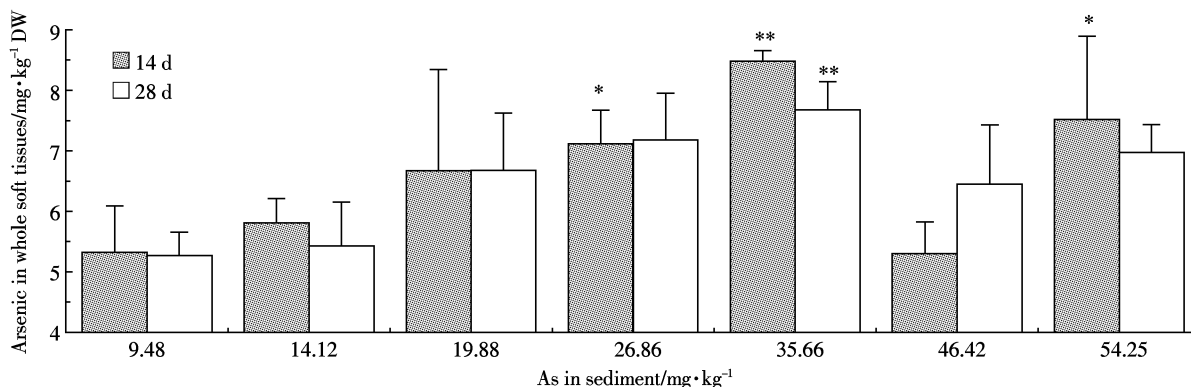


图2 连续提取法测得沉积物中不同砷形态的含量

Figure 2 Contents of different As species in test sediments measured using the sequential extraction protocol



Significant difference from control organisms (* $P<0.05$ and ** $P<0.01$, respectively)

图3 暴露实验下河蚬肉质部的总砷富集量

Figure 3 Total arsenic concentrations in clam exposed in test sediments.

表 2 河蚬富集量与 DGT 测得有效砷浓度和化学提取有效砷的含量的相关性分析(mg·kg⁻¹ DW)

Table 2 Pearson coefficients among concentrations of As in clams, DGT-measured As concentrations in sediments and concentrations measured by the sequential extraction protocol(mg·kg⁻¹) dry weight.

	浓度梯度					Pearson 系数	
	1	2	3	4	5	DGT	连续提取
沉积物总砷含量	9.48±0.34	14.12±0.97	19.88±0.61	26.86±0.22	35.66±3.44	0.974**	0.986**
暴露 14 d 河蚬富集量	5.32±0.77	5.81±0.41	6.67±1.67	7.11±0.55	8.48±0.18	0.956*	0.941*
暴露 28 d 河蚬富集量	5.27±0.39	5.43±0.72	6.68±0.95	7.18±0.77	7.68±0.46	0.933*	0.919*

注:* 在 0.05 水平显著相关(双尾); ** 在 0.01 水平显著相关(双尾)。

沉积物有效砷含量与河蚬体内总砷含量方面均有很好的相关性。但本实验中 DGT 反映的沉积物中砷的生物有效性与传统的化学提取法相比没有表现出明显的差异。

传统的化学连续提取法采用直接浸提沉积物中的砷,是目前普遍采用的有效砷提取方法。根据不同提取剂和提取方式得到的与沉积物不同结合态的砷含量,可能会将部分非生物可利用的砷形态提取出来,因此必须通过生物模型实验的结果验证后才能确定。但实际上砷的形态与毒性与生物体内富集的总量并不完全相关,随食物进入河蚬体内的沉积物颗粒上附着的重金属,在体内的消化酶等的作用下不断溶解吸收,转化为毒性较低的一甲基砷酸(monomethylarsonic acid, MMA)和二甲基砷酸(dimethylarsinic acid, DMA)。大量研究也表明,生物体内毒性最高的无机砷占总砷含量的比例极小。Simone 等^[25]调查了 5 种淡水鱼类的砷形态和含量,平均肉质部的无机砷占总砷不到 7.5%。一般海洋生物的砷含量较高,我国浙江沿海贻贝^[26]体内的无机砷占总砷的比例仅为 10.95%~15.54%。

DGT 技术核心是将孔隙水中的有效金属通过扩散膜不断吸收并富集到吸附膜上,因此可以很好地模拟动物吸收沉积物和水体中金属离子。但 DGT 的吸附膜中主要固定沉积物-水界面处可溶解态的无机砷^[27],仅占沉积物中总砷的 4.7%~7.5%,而这部分形态的砷在生物体内总砷含量的比例也很低。但在表征生物可利用砷形态等方面 DGT 技术仍具有相当的优势,Fitz 等^[28]在研究砷超累积植物蜈蚣草时也认为,DGT 技术能够模拟植物根系在土壤溶液中对砷的吸收,是重金属生物有效性的行之有效的监测方法。

3 结论

底栖生物河蚬(*Corbicula fluminea*)对污染沉积物有较高的敏感性,在砷污染沉积物暴露下,体内总砷

含量随暴露浓度的增加呈现上升趋势,可以作为砷污染的指示生物,实验结果表明 DGT 技术和传统化学提取法对模拟估测沉积物砷的生物有效性均切实可行。传统分析方法虽然操作繁琐,人为误差较大,但是价格低廉,技术成熟,适用于实验室研究。由于 DGT 方法测量快速准确,精确度和相对误差较小,更适于野外调查的原位测定和样品保存,但其价格昂贵,后期操作对实验室要求较高,需进一步发展出廉价且性能更好的产品。

含砷化合物在环境和生物中形态和毒性复杂易变,还需就环境中砷的存在形态和在生物体内的迁移转化等方面进行深入研究,继续寻找适合我国国情的经济有效的测定方法是未来研究的发展方向之一。

参考文献:

[1] Martin J M, Whitfield M. The significance of the river input of chemical elements to the ocean[M]. New York: Plenum Press, 1983.

[2] 刘恩峰, 沈吉, 朱育新, 等. 太湖沉积物重金属及营养盐污染研究[J]. 沉积学报, 2004, 22(3): 507-512.

LIU En-feng, SHEN Ji, ZHU Yu-xin, et al. Heavy metals and nutrients pollution in sediments of Taihu Lake[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2004, 22(3): 507-512.

[3] 向勇, 缪启龙, 丰江帆. 太湖底泥中重金属污染及潜在生态危害评价[J]. 南京气象学院学报, 2006, 29(5): 700-705.

XIANG Yong, MIAO Qi-long, FENG Jiang-fan. Pollution of heavy metals in the bottom mud of Lake Taihu and its assessment of potential ecological risk[J]. *Journal of Nanjing Institute of Meteorology*, 2006, 29(5): 700-705.

[4] 顾征帆, 吴薇. 太湖底泥中重金属污染现状调查及评价[J]. 甘肃科技, 2005, 21(12): 21-22.

GU Zheng-fan, WU Wei. Investigation and evaluation of heavy metal pollution in the bottom mud of Lake Taihu[J]. *Gansu Science and Technology*, 2005, 21(12): 21-22.

[5] 陈守莉, 王平祖, 秦明周, 等. 太湖流域典型湖泊沉积物中重金属污染的分布特征[J]. 江苏农业学报, 2007, 23(2): 124-130.

CHEN Shou-li, WANG Ping-zu, QIN Ming-zhou, et al. Distribution characterization of heavy metal pollution in typical sediment from Lake

- Taihu region[J]. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 2007, 23(2): 124-130.
- [6] Zhang H, Davison W. In-situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels[J]. *Nature*, 1994, 367(6463):546-548.
- [7] Odzak N, Kistler D, et al. In situ trace metal speciation in a eutrophic lake using the technique of diffusion gradients in thin films (DGT)[J]. *Aquatic Sciences*, 2002, 64(3):292-299.
- [8] Zhang H, Davison W, et al. Localised remobilization of metals in a marine sediment[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 296(1-3): 175-187.
- [9] Zhang H, Zhao F J, et al. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 35(12):2602-2607.
- [10] Royset O, Rosseland B O, Kristensen T, et al. Diffusive gradients in thin films sampler predicts stress in brown trout (*Salmo trutta* L. exposed to aluminum in acid fresh waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(4):1167-1174.
- [11] Jaresd G P, Kathryn P S, Stillwell, et al. Perfluorosulfonated ionomer-modified diffusive gradients in thin films; Tool for inorganic arsenic speciation analysis[J]. *Anal Chem*, 2008, 80:9806-9811.
- [12] Walsh K, et al. Bioaccumulation of pollutants and changes in population parameters in the gastropod mollus *austocochlea constricta*[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 1994, 26:367-373.
- [13] 张学辉, 安 军. 沉积物中重金属的生物有效性研究综述[J]. 河北渔业, 2008, 4:9-13.
- ZHANG Xue-hui, AN Jun. Summary of research in the bioavailability of heavy metals in the sediments[J]. *Hebei Fisheries*, 2008, 4:9-13.
- [14] Sebesvari Z, Ettwigh F, Emonse H. Biomonitoring of tin and aresnic in differernt compartments of a limnic ecosytem with emphasis on *Corbicula fluminea* and *Dikerogammarus villosus*[J]. *Environ Monit*, 2005, 7:203-207.
- [15] Santos H M, Diniz M S, et al. Toxicological effects and bioaccumulation in the freshwater clam (*Corbicula fluminea*) following exposure to trivalent arsenic[J]. *Environmental Toxicology*, 2007, 22(5):502-509.
- [16] Zhang H. Practical guide to using DGT sediment probes[R]. DGT Research Ltd, Lancaster, UK. 1999.
- [17] Tessier A, Campbell P G C, et al. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [18] 马志玮, 黄清辉, 李建华, 等. 水体沉积物中有效砷的测试新方法研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(11):1845-1850.
- MA Zhi-wei, HUANG Qing-hui, LI Jian-hua, et al. An innovative method to determine available arsenic in aquatic sediment[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(11):1845-1850.
- [19] 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 Feng-ying, YAN Bai-xing, ZHU Li-lu. Speciation of heavy metals in sediment of the Songhua River, Northeast of China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(1):163-167.
- [20] 王 海, 王春霞, 王子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析[J]. 环境化学, 2002, 21(5):430-435.
- WANG Hai, WANG Chun-xia, WANG Zi-jian. Speations of heavy metals in surface sediment of Taihu Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2002, 21(5):430-435.
- [21] Bombach G, Pierra A, et al. Arsenic in contaminated soil and river sediment[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1994, 350:49-53.
- [22] Keon N E, Swartz C H, et al. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(13):2778-2784.
- [23] Fones G R, Davison W, et al. The fine-scale remobilization of metals in the surface sediment of the North-East Atlantic[J]. *Continental Shelf Research*, 2004, 24(13-14):1485-1504.
- [24] Roesijadi G. Behavior of metallothionein-bound metals in a natural population of an Estuarine mollusc[J]. *Mar Environ Res*, 1994, 38: 147-168.
- [25] Simone de Rosemond, Qianli Xie, Karsten Liber. Arsenic concentration and speciation in five freshwater fish species from Bank Bay near Yellowknife, NT, Canada[J]. *Environ Monit Assess*, 2008, 147:199-210.
- [26] 唐 健, 李士敏. 浙江省沿海地区四种贝类中砷的形态及含量分布[J]. 环境化学, 2006, 25(2):236-237.
- TANG Jian, LI Shi-min. Arsenic species and contents distributed in four kinds of shellfish in Zhejiang coastal area[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(2):236-237.
- [27] Jared G Panther, Kathryn P Stillwell, et al. Perfluorosulfonated ionomer-modified diffusive gradients in thin films; Tool for inorganic arsenic speciation analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(24): 9806-9811.
- [28] Fitz W J, Wenzel W W, et al. Rhizosphere characteristics of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and monitoring of phytoremoval efficiency[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(21):5008-5014.