

小麦秸秆生物炭添加对养殖池塘底泥重金属的原位修复

杜胜男, 张瀚麟, 赵汉胤, 陈以芹, 李娟英

引用本文:

杜胜男, 张瀚麟, 赵汉胤, 陈以芹, 李娟英. 小麦秸秆生物炭添加对养殖池塘底泥重金属的原位修复[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(1): 188–196.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0392>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同老化方式的浒苔生物炭对养殖底泥中复合污染物的修复研究

赵汉胤, 张丽, 于纹鉴, 陈以芹, 余晏璐, 李娟英

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2860–2867 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0646>

生物炭对土壤-植物体系中铅镉迁移累积的影响

黄连喜, 魏岚, 刘晓文, 吴颖欣, 李翔, 黄玉芬, 黄庆, 刘忠珍

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2205–2216 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0740>

不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响

安梅, 董丽, 张磊, 孙崇海, 夏培玉

农业环境科学学报. 2018, 37(5): 892–898 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1388>

长三角地区池塘养殖水产品重金属含量及其健康风险评价

和庆, 彭自然, 张晨, 杨丰源, 李娟英

农业环境科学学报. 2017, 36(6): 1070–1077 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1594>

污泥-凹凸棒石共热解生物炭对矿区重金属污染土壤的钝化修复效果研究

陶玲, 马奔, 李中兴, 周怡蕾, 任琚

农业环境科学学报. 2022, 41(6): 1251–1260 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1297>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

杜胜男, 张瀚麟, 赵汉胤, 等. 小麦秸秆生物炭添加对养殖池塘底泥重金属的原位修复[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(1): 188–196.

DU S N, ZHANG H L, ZHAO H Y, et al. *In situ* remediation of heavy metals in aquaculture pond sediment by wheat straw biochar addition [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(1): 188–196.



开放科学 OSID

小麦秸秆生物炭添加对养殖池塘底泥重金属的原位修复

杜胜男, 张瀚麟, 赵汉胤, 陈以芹, 李娟英*

(上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306)

摘要: 养殖底泥作为池塘环境的载体之一, 其污染情况直接影响水产品的质量。为保证水产品质量和人体健康, 本研究用小麦秸秆生物炭作为修复剂原位添加到受重金属污染的底泥中, 辅以薄膜梯度扩散装置(DGT), 评估小麦秸秆生物炭添加后在水产品养殖的各个时期, 生物体内重金属累积浓度、危险系数、生物有效性和沉积物-水界面扩散通量的变化。结果表明, 小麦秸秆生物炭的添加使水产品体内累积的重金属下降15%~55%, 4种重金属累积浓度总体下降率顺序为Cd>Pb>Cr>Cu, 底栖生物的下降率均高于鱼类, Pb和Cd在生物幼苗期达到39%的最大下降率, Cu和Cr的下降率最大值发生在生长期, 其下降率分别为40%和24%。重金属目标危险系数(THQ)下降率范围在15%~55%, 与重金属浓度累积下降率相近。在小麦秸秆生物炭原位修复期间, 孔隙水中4种重金属有效态浓度在幼苗期下降最快。修复完成时, Cu、Pb、Cd、Cr 4种重金属有效态浓度分别下降了21%、48%、71%、19%。对修复期间沉积物-水界面处各重金属表现扩散通量进行计算的结果表明, 底泥中小麦秸秆生物炭的添加加强了底泥作为汇的功能, 有助于水体中的重金属向养殖底泥中沉积并且有利于降低水生生物体内的重金属含量。

关键词: 小麦秸秆生物炭; 养殖底泥; 重金属; 原位修复

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)01-0188-09 doi:10.11654/jaes.2022-0392

In situ remediation of heavy metals in aquaculture pond sediment by wheat straw biochar addition

DU Shengnan, ZHANG Hanlin, ZHAO Hanyin, CHEN Yiqin, LI Juanying*

(College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The pollution of farming substrates, as the carrier of the pond environment, directly affects the quality of aquatic products. Thus, the development of approaches to ensure the quality and safety of aquatic products and human health is of great importance. In this study, wheat straw biochar was applied as a remediation agent to heavy metal-contaminated farming substrates *in situ*. Samples were then collected using a thin-film gradient diffusion device over various periods of aquaculture after biochar addition, and changes in the accumulated heavy-metal concentration, risk factor, bioavailability, and diffusion flux at the sediment-water interface were evaluated. The addition of wheat straw biochar decreased the accumulation of the heavy metals Cr, Cu, Pb, and Cd in aquatic products by 15%–55%, and the overall decrease in the accumulated concentration of these metals showed the order of Cd>Pb>Cr>Cu. The decrease rates of these metals in benthic organisms were higher than those in fishes. The maximum decrease rates of Pb and Cd reached 39% in the seedling stage, whereas the maximum decrease rates of Cu (40%) and Cr (24%) occurred in the growth stage. The decrease rates of the target hazard factors of the heavy metals also ranged from 15% to 55%, similar to the decrease rates of their accumulated concentration. During *in situ* wheat straw biochar remediation, the concentrations of the four heavy metals in the pore water decreased most rapidly during the seedling

收稿日期: 2022-04-20 录用日期: 2022-07-25

作者简介: 杜胜男(1998—), 女, 湖北宜昌人, 硕士研究生, 研究方向为养殖底泥原位修复。E-mail: 394522116@qq.com

*通信作者: 李娟英 E-mail: jyli@shou.edu.cn

基金项目: 上海市农业农村委员会科技兴农项目(No.(2020), 3-2); 上海市科委科技基金项目(21002410500)

Project supported: The Shanghai Municipal Agricultural and Rural Committee Science and Technology for Agricultural Development Project (No.(2020), 3-2); The Shanghai Committee of Science and Technology (21002410500)

stage. After complete remediation, the concentrations of Cu, Pb, Cd, and Cr decreased by 21%, 48%, 71%, and 19%, respectively. Calculations of the apparent diffusion flux of each heavy metal at the sediment-water interface during the restoration period showed that the addition of biochar to the substrate not only enhanced the function of the substrate as a sink and promoted the deposition of heavy metals from the water column into the aquaculture sediment, but also reduced the heavy-metal content of aquatic organisms.

Keywords: wheat straw biochar; aquaculture sediment; heavy metal; *in situ* remediation

池塘养殖是我国水产品供应的重要来源,池塘养殖模式也是我国淡水养殖的主要模式。然而,在养殖过程中,水体中的重金属可能被水生生物直接或间接地利用并通过食物链进行放大,从而对人体造成威胁^[1-2]。养殖池塘底泥是污染物汇聚及迁移转化的重要载体,也是众多水生生物的生存场所和重要的食物来源^[3-4]。养殖池塘中重金属残留的报道时有发生:刘金金等^[5]的研究发现,养殖池塘底泥表层沉积物中重金属的含量分别为Cr $41.96 \pm 11.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cu $20.61 \pm 7.76 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Pb $10.87 \pm 5.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cd $0.13 \pm 0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,虽然均处于较低的污染水平,但其来源广泛,仍需引起重视;湖州市养殖池塘底泥表层沉积物重金属含量范围分别为Hg $0.03 \sim 0.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Pb $15.12 \sim 72.96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cd $36.43 \sim 227.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cr $0.06 \sim 2.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cu $10.50 \sim 98.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中Cd和Hg的生态风险水平较高^[6];和庆等^[3]分析长三角地区池塘养殖的水产品重金属污染的情况发现,水产品中Cr和Cd两种重金属含量与养殖底泥息息相关,且重金属污染的养殖池塘中的水产品存在食用安全风险。由于养殖池塘底泥重金属污染具有滞后性、隐蔽性和长期性的特点,部分元素在低浓度下也会产生强烈的毒性,所以,修复重金属污染的养殖池塘底泥,从而保障水产品的品质至关重要。

目前,针对底泥污染控制技术有异位处理和原位修复技术两种^[7],异位处理技术成本较高,在清除污染物的过程中对水体扰动较大,且易造成二次污染^[8-9]。而原位修复技术因具有成本低、对底泥扰动相对较小且对环境潜在危害较小等优点被广泛关注。原位修复方法中最常用吸附法,即在底泥中添加生物炭等吸附剂进行底泥重金属污染治理,该技术通过降低底泥中重金属的流动性和生物利用度,遏制底泥向上覆水中释放重金属,从而减少其在水生食物链中的积累^[10]。生物炭是由农、林废弃物等生物质原料在缺氧条件下高温裂解制得的结构相对稳定的多孔含碳物质,其对重金属离子、有机化合物、氮、磷等污染物均有较好的吸附效果。Liu等^[11]发现生物炭机械强度稳定,在养殖底泥中是一种较好的重金属稳定剂;张

学庆等^[12]利用磷改性牛粪生物炭修复Pb和Cd复合污染的土壤,结果表明改性后的生物炭可使土壤中Pb和Cd由弱酸可提取态向残渣态转化,且能显著增加土壤阳离子交换量,达到钝化重金属和改善土壤质量的目的;小麦秸秆生物炭是一种具有较高固定重金属能力的生物炭,被人们广泛用作模型生物炭^[13-14]。国家统计局显示,2022年小麦单位面积产量为 $5\,912.3 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,因此,小麦秸秆生物炭的原料丰富且简单易得。将小麦秸秆制成生物炭可以减少传统处理过程(堆肥或焚烧)中释放的固体颗粒和烟尘的数量。此外,在秸秆碳化方面的研究也逐渐增多^[3-4],因此将小麦秸秆生物炭重新添入土壤,可以达到以废治废的目的。目前,小麦秸秆生物炭多用在修复受污染的土壤中,且已取得较多成果,若将其运用到养殖池塘底泥则具有同样广阔的前景。赵汉胤等^[4]已证实小麦秸秆生物炭的添加可以改善养殖池塘底泥中微生物群落结构,有助于底泥中重金属和多环芳烃等污染物的降解去除。

然而,目前养殖池塘底泥生物炭修复的研究多集中于实验室阶段,但实验室的理想条件有别于现场修复,在原位现场应用的过程中,环境条件的变化可能会对生物炭的长期有效性产生影响,同时以往研究视角往往集中在修复过程中底泥污染物的浓度和形态变化,很少将修复过程与生物生长阶段相结合来探讨修复效果。故本研究利用我国小麦秸秆产量大、制取成本低、修复效果好等特点,用小麦秸秆生物炭在养殖现场开展原位修复实验,结合生物的完整养殖周期,重点研究:(1)小麦秸秆生物炭作为养殖池塘底泥添加材料在生物生长的各个阶段对降低水产品体内重金属累积浓度和食用风险的效果;(2)基于DGT被动采样法评估小麦秸秆生物炭添加对降低各个时期底泥中重金属生物有效性的效果以及降低沉积物-水界面重金属扩散通量作用,以期为小麦秸秆生物炭原位修复养殖池塘底泥中的重金属污染提供理论支撑,从而提高水产品食用安全并保障人体健康。

1 材料与方法

1.1 养殖池塘的选择

养殖池塘位于上海市浦东新区书院镇祥园路(121°50'4"E, 30°58'40"N), 该池塘养殖情况为混养, 鱼类包括白鲢、花鲢、草鱼、鲫鱼、鳊鱼, 混有螺蛳、三角帆蚌等底栖生物。池塘水体Cu、Pb、Cd、Cr重金属初始浓度分别为 18.74 ± 2.66 、 29.26 ± 2.73 、 12.65 ± 2.61 、 $1.87 \pm 0.02 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。整个实验分为实验塘($n=3$)和对照塘($n=3$)两组。

1.2 待修复底泥和小麦秸秆生物炭的基本理化性质

根据课题组以往研究发现Cu、Pb、Cd和Cr 4种重金属在养殖池塘中的残留量高, 食用风险较大^[7], 因此本研究选取了Cu、Pb、Cd、Cr四种重金属作为研究对象。

待修复底泥基本性质: 待修复池塘表层底泥中重金属Cu、Pb、Cd和Cr的含量(干质量, 下同)分别为 5.1 、 23 、 $0.55 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $14 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中Cd含量最高浓度已超过《农产品安全质量 无公害水产品产地环境要求》(GB/T 18407.4—2001)中Cd的最高限量浓度($0.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。

小麦秸秆生物炭的理化性质: 本研究选用的小麦秸秆生物炭购于河南誉中奥农业科技有限公司, 该小麦秸秆生物炭老化前pH为10.24, 老化后pH为9.65, 比表面积为 $20.78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 元素组成为C、H、O、N和S, 其占比分别为62.88%、1.08%、16.10%、13.86%和6.08%, H/C为0.21, (N+O)/C为0.38。

根据课题组以往研究发现, 经过热解和老化后的小麦秸秆生物炭对底泥中的复合污染物有更好的稳定效果, 同时有助于提升水产品的质量, 保障消费者人体健康^[15]。因此本研究中的小麦秸秆生物炭在加入底泥之前进行了热解和自然老化, 具体步骤如下:

热解: 将小麦秸秆生物炭置于200℃烘箱中热解24 h, 自然冷却至室温后保存于干燥器中。

自然老化: 将热解后的小麦秸秆生物炭放入密闭容器内, 置于4℃冰箱中, 避光老化28 d。

1.3 养殖池塘现场原位修复实验

整个现场实验分为三个阶段:

第1阶段: 底泥处理(2019年4月)。经试验测定, 该养殖池塘底泥含水率约为60%, 湿泥密度为 $1.4 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。预混合厚度为养殖池塘底泥表层5 cm, 单位平方混合体积为 0.05 m^3 , 按照密度公式可计算出待处理底泥单位每平方米湿泥质量为70 kg, 干

泥质量为28 kg, 参考课题组之前的研究结果^[3-4], 实验组添加3%干质量比的小麦秸秆生物炭, 即每平方米底泥小麦秸秆生物炭的添加量约为0.84 kg。实验中每个池塘面积为 104 m^2 (8 m×13 m), 平均深度为1 m(地下水位2.5 m), 为更好地促进小麦秸秆生物炭与底泥的混合, 将每个池塘分割成10个面积约为 10 m^2 的小块。用瓢将事先称质量完成的小麦秸秆生物炭均匀覆盖在底泥表面, 再利用印有5 cm刻度的铁铲等工具将其进行混合, 重复多次, 直至充分混匀。处理完成后, 保持小麦秸秆生物炭与底泥接触自然老化4周, 池塘放水再接触老化2周。为保障该池塘内水产品有较高的存活率, 至6月初再投放鱼苗。

第2阶段: 水产品养殖(2019年6月)。本研究中养殖池塘所选用的饲料为明辉牌淡水鱼膨化配合饲料, 饲料中Cu、Pb、Cd、Cr 4种重金属含量分别为 19.86 ± 0.07 、 2.21 ± 0.01 、 0.68 ± 0.12 、 $4.62 \pm 0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 每日两次投放饲料分别为上午八点和下午三点, 每次投放量为1.5 kg。实验阶段进水两次, Cu、Pb、Cd、Cr 4种重金属进水浓度分别为 19.75 ± 1.38 、 37.82 ± 5.21 、 15.34 ± 3.09 、 $12.02 \pm 1.08 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

第3阶段: 样品采集(2019年6月)。实验日期从池塘放水后开始计算, 实验整个周期持续28周。在整个实验过程中的第1、2、3、4、6、8、12、14、20、24周分别对实验塘与对照塘进行DGT装置的投放, 对底泥和上覆水进行采样分析。每个养殖池塘用彼德森采泥器按对角线布点法采集5个分布点的表层底泥, 混匀装入玻璃罐中, 置于加入冰袋的保温箱中运回实验室, 在-20℃冰箱中储存待测; 水样采用1 L预淋洗棕色玻璃瓶采集, 暂时储存于加入冰袋的保温箱中运回实验室, 在鱼类生长的幼苗期、生长期和成熟期(即实验开始后的12周、18周和24周)分别对实验塘和对照塘内每种生物进行随机取样, 将该生长阶段的五种鱼类和两种底栖生物带回实验室检测, 用于实验分析的水产品均为肌肉组织等可食用部分。本研究关注鱼类和底栖生物的整体修复效果, 因此实验数据没有区分具体鱼的种类和底栖生物的种类, 不同种类结果数值差异采用误差值来代表, 具体种类差异待后续进一步研究。

1.4 DGT介绍及布置方法

ZrO-Chelex型DGT装置购置于南京智感环境科技有限公司, 由固定膜、琼脂糖扩散膜和PVDF滤膜组成, 通过新型平板式塑料外壳将三者依次叠加密封组成, 其固定膜厚度0.40 mm, 扩散层厚度0.90 mm,

暴露窗口面积 154 mm×20 mm(长×宽)。在底泥中部署之前,装置需用氮气脱氧 16 h 以上,并将其保存在无氧的 NaCl 溶液(0.03 mol·L⁻¹)中。本实验采用的 DGT 装置已密封包装进行充氮处理,在使用前再打开装置。

在 DGT 装置顶部圆孔处固定鱼线,在鱼线的末端系上浮标用以标定位置。现场投放使用时,实验人员身着下水服,将 DGT 装置缓慢插入底泥中。每块 DGT 总长 15 cm,以 9 cm 的深度插入底泥中,并留有 6 cm 部分在水体中。放置 24 h 后取出 DGT,将洗净的 DGT 装置放入自封袋中,加入少量去离子水保湿。收集完成后低温冷藏,迅速带回实验室分析。

1.5 DGT 提取的有效态浓度和表观扩散通量计算方法

ZrO-Chelex 型 DGT 总长 150 mm,以 10 mm 为标准将其切段,将切段后 DGT 膜放入 4 mL 1.0 mol·L⁻¹ HNO₃ 提取液中,确保固定膜完全浸没,常温静置 24 h 后,将提取液吸出转移至另一空白离心管中,保存待分析(Cu、Pb、Cd);加入 10 mL 超纯水浸没固定膜 2 h(水洗离心管中残留的 HNO₃ 提取液),然后吸出水洗液,在 DGT 中加入混合提取剂 0.2 mol·L⁻¹ NaOH-0.5 mol·L⁻¹ H₂O₂ 4 mL,确保固定膜完全浸没,4℃条件下提取 3~5 h,取出固定膜,保存提取液待测定(Cr)。上机前用 0.22 μm 玻璃纤维膜过滤。DGT 膜上累积量 $M(\text{ng})$ 和有效态浓度 $C_{\text{DGT}}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 的计算方法如下:

$$M = \frac{C_e \times (V_e + V_g)}{f_e}$$

式中: C_e 是所测量的金属浓度, $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$; V_e 是提取液的体积, mL; V_g 是固定膜的体积, mL; f_e 是每种金属的洗脱因子。

$$C_{\text{DGT}} = \frac{M \times \Delta g}{D \times A t}$$

式中: t 是部署时间, s; A 是每个固定膜片段的暴露面积, cm^2 ; Δg 是扩散凝胶层厚度(0.9 cm), D 是金属在固定膜上的扩散系数, $\text{E}^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

基于 DGT 的表观扩散通量计算如下:

$$J = J_w + J_s = -Dw \left(\frac{\delta C_{\text{DGT}}}{\delta xw} \right) (x=0) - \varphi Ds \left(\frac{\delta C_{\text{DGT}}}{\delta xs} \right) (x=0)$$

式中:表观扩散通量是沉积物和上覆水的通量之和, J_w 和 J_s 分别表示上覆水和沉积物中不稳定的金属通量值。此计算着重于 SWI(沉积物-水界面)附近的区域。在上式中, φ 是沉积物的孔隙度,根据 Gao 等^[16]的结果,将其选择为 0.88; Dw 和 Ds 分别是金属在水和沉积物中的扩散系数, Cu、Pb、Cd 和 Cr 在水体中扩算系

数分别为 7.33×10^{-6} 、 9.45×10^{-6} 、 $7.17 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $5.94 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 金属在沉积物中的扩算系数 $Ds = \varphi^2 Dw$ ^[17]。 $\left(\frac{\delta C_{\text{DGT}}}{\delta xw} \right)$ 和 $\left(\frac{\delta C_{\text{DGT}}}{\delta xs} \right)$ 分别表示在上覆水和沉积物中 DGT 不稳定浓度梯度,以 DGT 浓度与深度的比值斜率梯度计算^[18]。

1.6 重金属目标危险系数(THQs)的计算

重金属的健康风险评价采用目标危险系数法(THQ),通过假定人体日常摄入的重金属总量与吸收量相等,将测定的吸收量与各重金属的参考剂量的比值作为评价标准^[19]。计算公式如下:

单一重金属风险计算公式:

$$THQ = \frac{EF \times ED \times IR \times C}{RfD \times BW \times AT} \quad (1)$$

多种重金属复合风险计算公式:

$$THQ_s = \sum_{i=1}^n THQ_i \quad (2)$$

式中: EF 为重金属在人群中暴露频率 $365 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$; ED 是暴露期限, 30 a; IR 是摄入速率(鱼类为 $30.5 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[20], 虾类为 $93.43 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[20], 贝类为 $5 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[21]); C 为水产品中重金属含量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 鲜质量,下同); RfD 是口服参考剂量, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, Cu、Pb、Cd、Cr 分别为 4×10^{-2} 、 4×10^{-3} 、 1×10^{-3} 、 $1.5 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[22]; BW 是体质量, 70 kg; AT 是平均年龄, 70 a。

1.7 质量控制与保证

为保证实验结果的准确性和科学性,所有样品设定 3 个平行样,底泥样品的重金属检出限和回收率如表 1 所示。图表制作及数据分析均采用 Prism8.0 和 Origin8.0 完成。

2 结果与讨论

2.1 对养殖生物体内重金属累积浓度和食用风险的影响

养殖生物体内污染物累积浓度的变化是验证修复方法是否有效最直接的体现,修复期间养殖生物不

表 1 重金属的检出限和回收率

Table 1 Detection limits and recovery rates of heavy metals

重金属 Heavy metal	检出限 Detection limit/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)		回收率 Recovery rate/%	
	沉积物 Sediment	生物 Aquaculture	沉积物 Sediment	生物 Aquaculture
Cu	0.001	0.001	96	95
Pb	0.001	0.001	95	97
Cd	0.001	0.001	107	102
Cr	0.001	0.001	94	94

同生长阶段的重金属累积浓度情况如表2所示。

在整个修复期间养殖生物的不同生长阶段内,实验组所有生物的4种重金属数据均低于空白组,表明养殖底泥中加入小麦秸秆生物炭对于降低养殖水产品中重金属含量有明显效果。小麦秸秆生物炭的表面含有丰富的含氧官能团,能对重金属产生络合作用,变成金属络合物,而小麦秸秆生物炭的添加也使底泥pH由7.2~7.4提高到7.6~7.8,底泥pH的升高能够促进重金属盐的沉淀,而小麦秸秆生物炭表面存有的吸附点位也能对重金属进行吸附,因此小麦秸秆生物炭能够吸附固定底泥中的重金属,从而降低了重金属的有效性^[23]。此外碱性生物炭还能与Cd、Pb等重金属产生共沉淀作用^[15],从而降低了重金属在水产品体内的迁移,使实验组中水产品体内重金属累积浓度降低。

修复期间养殖生物不同生长阶段的4种重金属

累积浓度下降率如图1a所示。其中,4种重金属累积浓度在整个生长阶段总体下降率为Cd>Pb>Cr>Cu,下降率范围在15%~55%。从图1a中可以观察到在生物生长的幼苗期Pb和Cd两种重金属累积浓度下降率达到最大值,而重金属Cu和Cr的累积浓度下降率的最大值在生长期,这可能与Cu的来源有关,Cu普遍添加在养殖饲料中^[6],在生长期会大量投入养殖饲料使池塘Cu含量增大。在两类水生生物中,重金属Cd和Pb的下降率都高于Cr和Cu,这可能是由于重金属Cd和Pb在底泥中有较高的流动性,其代表流动性的形态(弱酸可提取态和Fe-Mn氧化物结合态)占比较高(约60%),而生物炭的添加将其固定于底泥中,大幅减少了其向水产品体内的迁移^[8]。Cr的下降率较低可能与Cr在底泥中的存在形态有关,Cr的残渣态比例相对较高^[24],这说明底泥中Cr的流动性相对较低,不易释放,因此生物炭对其修复作用较小。

表2 修复期间养殖生物不同生长阶段的重金属累积浓度($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 2 Heavy metals in cultured organisms in different growth stages during remediation($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

重金属 Heavy metal			Cu	Pb	Cd	Cr
幼苗期 Seedling stage	底栖生物 Benthos	实验组 Biochar	21.0±0.32	2.80±0.20	0.04±0.003 8	3.60±0.32
		空白组 Control	26.5±0.22	5.10±0.33	0.08±0.029 9	5.95±0.37
	鱼类 Fish	实验组 Biochar	21.0±0.74	1.52±0.33	0.03±0.004 2	3.38±0.25
		空白组 Control	25.4±0.21	2.28±0.11	0.05±0.008 1	4.86±0.77
生长期 Growth stage	底栖生物 Benthos	实验组 Biochar	24.5±1.00	3.05±0.32	0.06±0.001 8	5.45±0.31
		空白组 Control	49.5±4.15	4.95±0.50	0.12±0.003 9	7.60±0.87
	鱼类 Fish	实验组 Biochar	23.2±1.76	2.28±0.33	0.05±0.010 3	3.58±0.22
		空白组 Control	32.8±0.68	3.24±0.38	0.08±0.003 1	4.68±0.20
成熟期 Maturation stage	底栖生物 Benthos	实验组 Biochar	149.5±7.45	1.4±0.075	0.15±0.010 8	11.50±0.22
		空白组 Control	170.5±10.9	2.15±0.09	0.19±0.007 8	15.00±0.95
	鱼类 Fish	实验组 Biochar	54.8±6.23	1.14±0.16	0.08±0.014 2	10.22±0.41
		空白组 Control	73.2±4.85	1.87±0.11	0.12±0.007 5	12.38±1.14

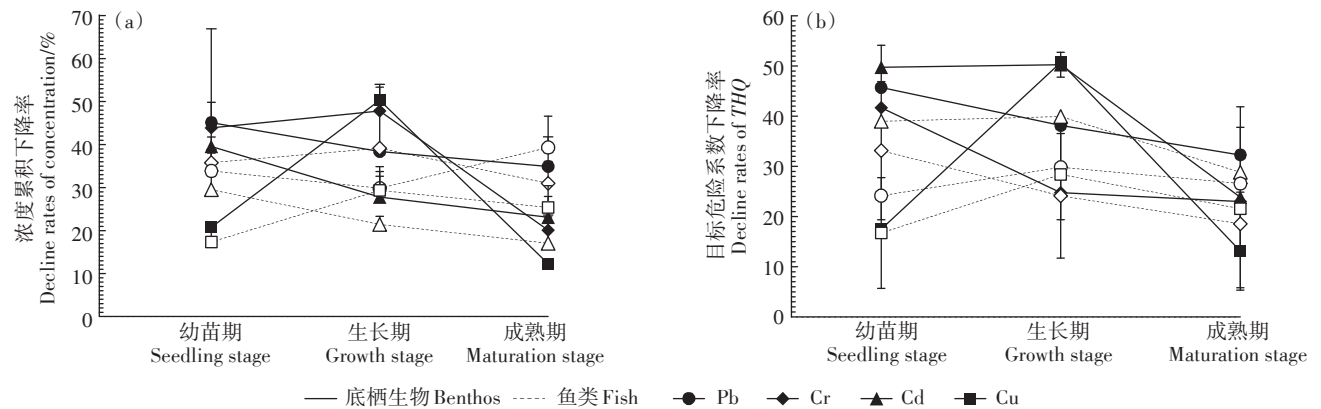


图1 水产品体内4种重金属累积浓度的下降率(a)和水产品体内4种重金属目标危险系数的下降率(b)

Figure 1 Decline rates of four heavy metals(a) and THQs(b) of four heavy metals in aquaculture products

Munir 等^[25]的研究也表明,使用2%竹生物炭进行修复,孔隙水中Cr的降低仍不显著。

从图1a中可以看出,与鱼类相比,底栖生物的重金属累积浓度的下降率更高,这可能是因为鱼类是在上层水体中进行生物活动,而底栖生物活动在底泥表面,能更多地接触底泥中的重金属。对底泥进行生物炭修复可以有效阻止重金属进入生物体内,故在底栖生物中的作用更为明显^[4]。另外,不同生物本身对于不同重金属应激响应和解毒机制也有所不同,这也是可能导致鱼类与底栖生物重金属累积浓度下降率有差异的原因^[26-27];重金属的生物有效性也影响着重金属在生物体内的累积程度。

在投入小麦秸秆生物炭原位修复底泥重金属实验过程中,还可能因饲养过程和底泥性质差异、纳米级生物炭悬浮和生物炭老化以及微生物群落变化等对实验结果产生影响,但是,仅根据本实验结果,实验组相较于对照组4种重金属含量平均降低达39.75%,这部分因素对实验结果没有明显影响,具体影响机制需进一步研究。由通过投入小麦秸秆生物炭进行底泥重金属修复的水生生物重金属累积浓度下降率可见,向养殖底泥中添加生物炭可以有效抑制底泥中重金属在生物体内的累积,并显著降低水产品的食用风险。

底泥中添加小麦秸秆生物炭后,在整个养殖周期的不同生长阶段,各水产品的食用风险THQ值的计算结果如表3所示。

纵观整个实验周期,实验组中水产品的THQs值均低于空白组,且水产品的 $\Sigma THQs$ 值均低于USEPA规定的限值(1.0),这表明实验组中的水产品是安全

可食用的,且添加小麦秸秆生物炭可控制底泥中重金属在生物体内的累积并显著降低水产品的食用风险。计算了不同水产品在各生长阶段不同重金属目标危险系数的下降率变化,结果如图1b所示。

对比图1a和图1b可知,对于底栖生物,4种重金属的目标危险系数下降率与4种重金属的累积浓度下降率变化趋势基本一致,下降率范围也在15%~55%,Cd、Pb和Cr3种重金属的目标危险系数下降率在幼苗期就达到最大,分别为49%、46%和41%。Cu在生长期目标危险系数下降率达最大值(约50%),这与重金属累积浓度下降率一致。对于鱼类,Pb、Cd、Cu目标危险系数在其生长期达到最大值,这与危险系数计算模型中所提到的底栖生物和鱼类的摄入速率与各重金属的口服参考速率不同有关^[21]。

2.2 对底泥孔隙水中重金属生物有效态浓度的影响

为进一步了解小麦秸秆生物炭的添加对原位底泥中重金属生物有效性的影响,采用原位监测以保证结果的准确非常必要,而DGT即薄膜扩散梯度装置原位测定底泥孔隙水中重金属的浓度可满足这一要求。因此,在本研究中采用ZrO-Chelex型DGT对底泥中重金属的生物有效性进行了深入探讨。4种重金属在修复过程中生物的各个生长阶段中底泥孔隙水中有效态的浓度变化如图2所示。

纵观整个修复周期,经小麦秸秆生物炭修复的底泥孔隙水中重金属浓度绝大部分低于空白组。具体而言,Cu、Pb、Cd和Cr的底泥有效态浓度降低率范围分别为3.7%~21%,16%~48%,35%~71%和3.7%~19%。修复初期,底泥孔隙水中4种重金属浓度都明显下降,这与2.1中生物体内重金属累积浓度在幼苗

表3 修复期间养殖生物不同生长阶段的食用风险THQ值

Table 3 THQ values of cultured organisms at different growth stages during remediation

种类 Specy			THQ(Cu)	THQ(Pb)	THQ(Cd)	THQ(Cr)	$\Sigma THQs$
幼苗期 Seedling stage	底栖生物 Benthos	实验组 Biochar	0.016 5	0.021 0	0.001 19	0.000 075	0.038 5
		空白组 Control	0.020 0	0.039 0	0.002 40	0.000 125	0.061 5
	鱼类 Fish	实验组 Biochar	0.098 2	0.070 2	0.005 28	0.000 420	0.176 0
		空白组 Control	0.118 0	0.107 2	0.008 92	0.000 606	0.234 0
生长期 Growth stage	底栖生物 Benthos	实验组 Biochar	0.018 5	0.023 5	0.001 82	0.000 115	0.044 0
		空白组 Control	0.038 0	0.037 5	0.003 55	0.000 155	0.079 5
	鱼类 Fish	实验组 Biochar	0.108 8	0.107 2	0.009 42	0.000 446	0.226 0
		空白组 Control	0.152 0	0.149 4	0.014 82	0.000 582	0.318 0
成熟期 Maturation stage	底栖生物 Benthos	实验组 Biochar	0.115 0	0.010 5	0.004 50	0.000 230	0.127 5
		空白组 Control	0.130 0	0.016 5	0.005 65	0.000 300	0.150 0
	鱼类 Fish	实验组 Biochar	0.256 0	0.054 0	0.015 40	0.001 246	0.326 0
		空白组 Control	0.342 0	0.087 2	0.021 80	0.001 520	0.452 0

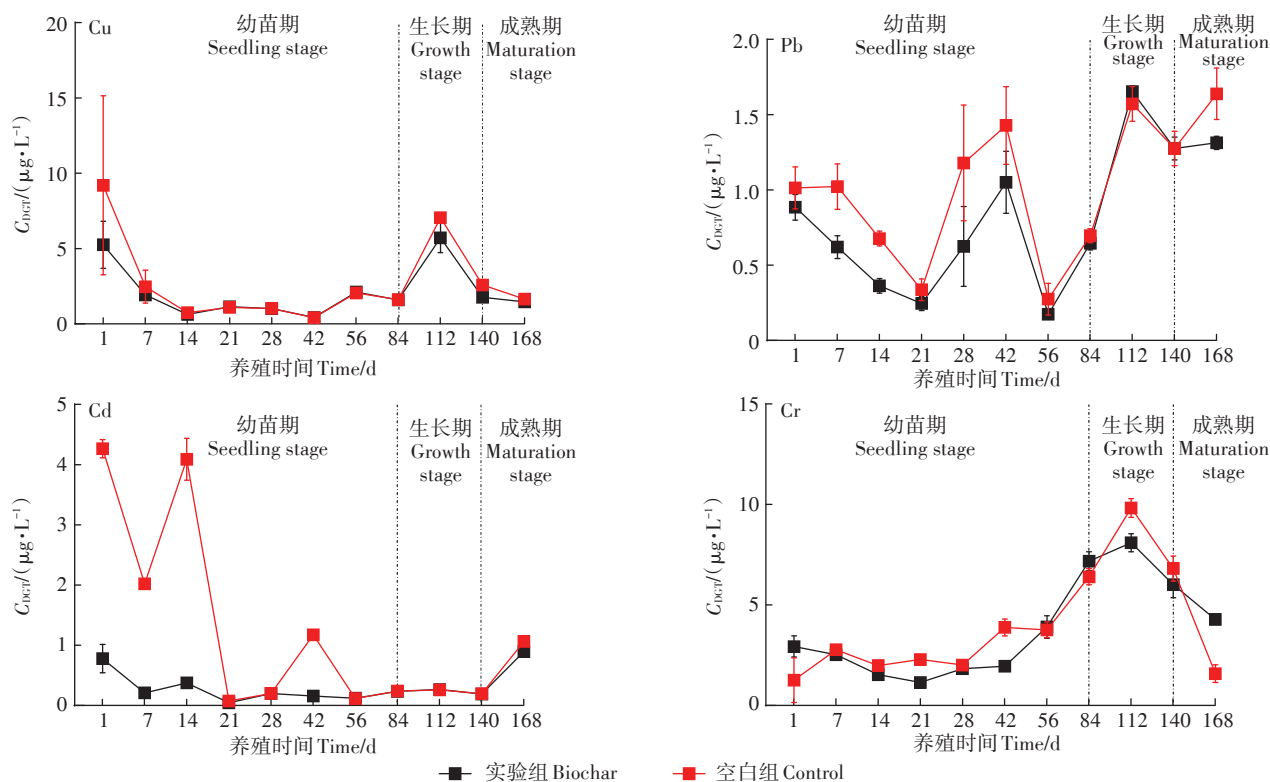


图2 修复期间水生生物不同生长阶段底泥孔隙水 C_{DGT} 变化

Figure 2 Changes in pore water C_{DGT} of substrate at different growth stages during restoration

期下降率最大相呼应。随着修复时间的延长,尤其到幼苗期后期和生长期阶段,对照组与修复组中底泥孔隙水浓度差异较小。除Cd之外,其他3种重金属的 C_{DGT} 在生长期有明显升高的趋势,可能与幼苗后期和生长期大量饲料投加,以及雨水流入、换水等来源有关^[28-29]。因此,为了控制生长期水产品体内重金属的累积,需要加大底泥中生物炭的投加量或者采用其他方法降低养殖水体中的重金属浓度。

虽然实验组底泥孔隙水中重金属的浓度显示出一定的下降,其下降范围在3%~70%,与水产品体内累积的重金属浓度下降相比(图1a)范围更大。这可能由于DGT和生物累积污染物的方式不同,生物累积重金属的过程是十分复杂的,一系列生物活动会改变底泥的物理化学组成,从而影响底泥的重金属存在形态,进而影响生物对重金属的累积^[30]。DGT装置则是通过Fick第一定律,靠结合相源源不断地累积环境中的有效态重金属,是纯粹的物理过程^[31]。因此,在用DGT模拟生物累积底泥中重金属污染时,生物累积与DGT膜上的累积结果会有差异。

2.3 对水生生物不同生长阶段底泥中重金属扩散通量的影响

DGT不仅能够评估底泥中重金属的生物有效性,

而且能够对沉积物-水界面附近重金属元素的流动方向以及交换通量进行预测^[32-33]。将DGT部分垂直插入底泥并保留部分在水环境中可以同时反映沉积物和水两个界面的浓度差异,对比两个界面的浓度可以确定重金属的流动方向。通过计算DGT装置上的浓度 C_{DGT} 与所处底泥深度的斜率梯度比值从而估算固液界面处的交换通量,这可以反映泥水界面处重金属的化学活性。

表观扩散通量的正值和负值分别代表了重金属迁移到上覆水或是沉积物的通量,图3显示了4种重金属在生物生长的各个阶段在沉积物-水界面处的表观扩散通量。从图中可明显看出实验组中重金属向底泥沉积,而空白组中的情况则相反,表明小麦秸秆生物炭能降低重金属向上覆水扩散的可能性,使实验组中的养殖底泥成为重金属的汇,这对养殖塘底泥的修复是有利的。从重金属污染物迁移的角度,生物炭吸附重金属使底泥中重金属的有效态降低,且底泥中剩余重金属迁移性降低;从水生生物角度,迁移性较强的重金属经生物炭吸附,生物体内积累的重金属浓度降低,有效改善水产品品质。

空白组中Cu、Pb、Cd和Cr的扩散通量范围分别在-0.050~0.097、-0.011~0.11、0.001 9~0.017 $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

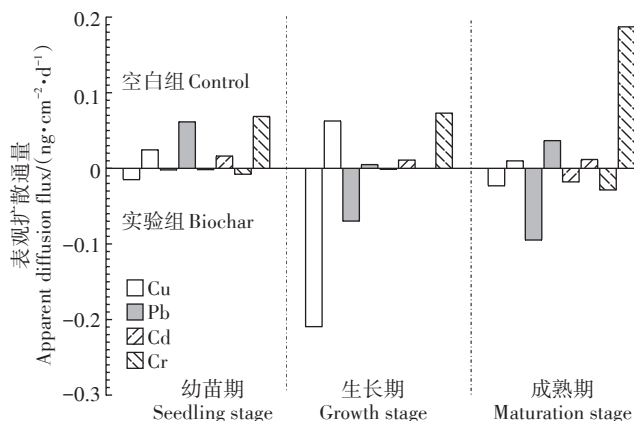


图3 修复期间水生生物不同生长阶段固液界面表观扩散通量的变化

Figure 3 Changes of apparent diffusion flux at different growth stages during remediation

d^{-1} 和 $0.060\sim 0.19\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,多数为正值,表明对照组中的养殖底泥在整个实验过程中充当重金属的源,即底泥向养殖水环境中释放重金属。当底泥添加小麦秸秆生物炭后,实验组中底泥重金属的表观扩散通量有降低的趋势,Cu、Pb、Cd和Cr的范围分别在 $-0.210\ 00\sim 0.000\ 28$ 、 $-0.120\sim 0.027$ 、 $-0.018\ 0\sim 0.000\ 40\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $-0.090\sim 0.081\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,数值多数为负,表明水体中的重金属易向养殖底泥中沉积,小麦秸秆生物炭的添加使重金属向底泥汇聚,从而降低重金属向上覆水迁移的可能性,并最终降低水产品体内累积的浓度。

对比实验组各个生长阶段Cu、Pb、Cd和Cr 4种重金属的扩散通量,重金属Cu、Pb在生长期扩散通量最大,而重金属Cd和Cr的扩散通量在成熟期才达最大值,表明小麦秸秆生物炭的添加对养殖底泥中重金属的修复作用主要发生在生长期末期到成熟期阶段。

3 结论

(1)经小麦秸秆生物炭修复,生物体内4种重金属浓度和食用风险下降率范围都在15%~55%,4种重金属下降率的总体趋势为 $\text{Cd}>\text{Pb}>\text{Cr}>\text{Cu}$,对于Pb和Cd,都是在幼苗期下降率达到最大,而对于重金属Cr、Cu,下降率在生长期才达最大值。底栖生物的重金属积累浓度和危险系数下降率普遍大于鱼类。

(2)对小麦秸秆生物炭修复阶段的底泥进行原位监测的结果表明,重金属的有效态浓度在小麦秸秆生物炭修复后是逐渐降低的,Cu、Pb、Cd和Cr 4种重金属的底泥有效性浓度下降范围分别为3.7%~21%、

16%~48%、35%~71%和3.7%~19%,且小麦秸秆生物炭对底泥孔隙水中重金属的修复主要集中于幼苗期阶段。

(3)沉积物-水界面处表观扩散通量计算结果表明,实验组底泥中添加的小麦秸秆生物炭能够成功控制底泥重金属的释放,使实验组中的养殖底泥成为重金属的汇,降低了重金属向上覆水扩散的可能性。

参考文献:

- [1] NI L, CHEN D, FU H, et al. Residual levels of antimicrobial agents and heavy metals in 41 species of commonly consumed aquatic products in Shanghai, China, and cumulative exposure risk to children and teenagers[J]. *Food Control*, 2021, 129: 108-225.
- [2] 谢文平,朱新平,马丽莎,等. 珠江三角洲4种淡水养殖鱼类重金属的残留及食用风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(5): 294-303. XIE W P, ZHU X P, MA L S, et al. Residues and safety evaluation of heavy metals in four species freshwater fish from fish pond of Pearl River Delta[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(5): 294-303.
- [3] 和庆,彭自然,张晨,等. 长三角地区池塘养殖水产品重金属含量及其健康风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(6): 1070-1077. HE Q, PENG Z R, ZHANG C, et al. Heavy metals content of pond aquaculture products in Yangtze River Delta and the health risk associated with human consumption[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(6): 1070-1077.
- [4] 赵汉胤,陈潘毅,唐欣哲,等. 生物炭原位添加对养殖池塘底泥中微生物群落结构的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(12): 2770-2778. ZHAO H Y, CHEN P Y, TANG X Z, et al. Effects of *in-situ* biochar amendment on the microbial community structure of sediments in aquaculture ponds[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(12): 2770-2778.
- [5] 刘金金,张玉平,张芬. 上海市养殖池塘沉积物中重金属分布及生态风险评价[J]. *上海海洋大学学报*, 2021, 30(3): 501-514. LIU J J, ZHANG Y P, ZHANG F. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in the sediment of aquaculture ponds in Shanghai[J]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2021, 30(3): 501-514.
- [6] 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.
- [7] 唐艳,胡小贞,卢少勇. 污染底泥原位覆盖技术综述[J]. *生态学报*, 2007(7): 1125-1128. TANG Y, HU X Z, LU S Y. *In situ* capping technology for remediation of contaminated sediment[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2007(7): 1125-1128.
- [8] 谢红忠,万艳雷,周秋红,等. 原位覆盖对底泥重金属释放规律及赋存形态的影响[C]. 成都:2021年全国有机固废处理与资源化利用高峰论坛论文集, 2021: 414. XIE H Z, WAN Y L, ZHOU Q H, et al. Effects of *in-situ* mulching on the release and speciation of heavy metals in sediment[C]. Chengdu: Proceedings of the 2021 National Organic Solid Waste Treatment and Resource Utilization Summit, 2021: 414.
- [9] 申粤,聂煜东,张贤明,等. 底泥原位覆盖材料选择及应用研究进展

- [J]. 环境污染与防治, 2021, 43(7): 898-903. SHEN Y, NIE Y D, ZHANG X M, et al. Selection and application of materials in *in-situ* capping of sediment: A review[J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2021, 43(7): 898-903.
- [10] 陈重军, 潘钰伟, 谢嘉玮, 等. 河流污染底泥原位覆盖材料及其应用研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(1): 100-109. CHEN C J, PAN Y W, XIE J W, et al. Research progress of *in situ* covering materials for river polluted sediment and their applications[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2022, 12(1): 100-109.
- [11] LIU Z, ZHANG F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 933-939.
- [12] 张学庆, 费宇红, 田夏, 等. 磷改性生物炭对 Pb、Cd 复合污染土壤的钝化效果[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(9): 1017-1020. ZHANG X Q, FEI Y H, TIAN X, et al. The passivation effect of Pb, Cd composite polluted soil by phosphorus-modified biochar[J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2017, 39(9): 1017-1020.
- [13] 张瑞钢, 钱家忠, 陈钰辉, 等. 玉米和小麦秸秆生物炭对土壤重金属污染修复实验研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2022, 45(3): 347-355. ZHANG R G, QIAN J Z, CHEN Y H, et al. Experimental study on remediation effect of maize and wheat biochar on heavy metal contaminated soil[J]. *Journal of Hefei University of Technology(Natural Science)*, 2022, 45(3): 347-355.
- [14] 沈露露, 范玉超, 张雪, 等. 水稻秸秆生物炭中铜和镉的形态分布及释放特性[J]. 环境科学研究, 2020, 33(9): 2148-2155. SHEN L L, FAN Y C, ZHANG X, et al. Chemical fractions and release characteristics of Cu and Cd in biochar derived from rice straw[J]. *Research of Environmental Science*, 2020, 33(9): 2148-2155.
- [15] CAO X, HARRIS W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5222-5228.
- [16] GAO Y, LESVEN L, GILLAN D, et al. Geochemical behavior of trace elements in subtidal marine sediments of the Belgian coast[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 117(1/2/3/4): 88-96.
- [17] ULLMAN W J, ALLER R C. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1982, 27(3): 766.
- [18] JUANYING L C Z, JIANWEI L. Evaluating the bioavailability of heavy metals in natural-zeolite-amended aquatic sediments using thin-film diffusive gradients[J]. *Aquaculture and Fisheries*, 2018, 3(3): 122-128.
- [19] US EPA. Waste and cleanup risk assessment, risk assessment guidance for superfund(RAGS), Volume I: Human health evaluation manual[R]. 2009.
- [20] SU H L, WU F C, GUO J Y, et al. Distribution characteristics and risk assessments of PAHs in fish from Lake Taihu, China[J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2015, 21(7): 1753-1765.
- [21] 王晓华, 母清林, 张庆红, 等. 舟山近岸海域贝类中有机氯农药残留水平及人体健康风险评估[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(10): 59-62, 67. WANG X H, MU Q L, ZHANG Q H, et al. Residue level of organochlorine pesticides in shellfish of Zhoushan coastal areas and assessment of its risk to human health[J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2014, 36(10): 59-62, 67.
- [22] ZHANG B Z F Y, DU S F. The China health and nutrition survey, 1989-2011[J]. *Obesity Reviews*, 2014, 15(S1): 2-7.
- [23] BIAN R, CHEN D, LIU X, et al. Biochar soil amendment as a solution to prevent Cd-tainted rice from China: Results from a cross-site field experiment[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 58: 378-383.
- [24] 赵汉胤. 生物炭对池塘养殖底泥复合污染的原位修复研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2021: 56-57. ZHAO H Y. Study on the effect of biochar on the degradation of wastewater[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2021: 56-57.
- [25] MUNIR M A M. 生物炭与非常规碳质改良剂对土壤-植物系统中有毒金属(胶体)的作用机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020. MUNIR M A M. Integrated use of biochar with unconventional carbonaceous amendments for transformation of toxic metal(loid)s in soil-plant system[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [26] 罗其勇, 闫玉莲, 李健, 等. 水体中铅暴露对南方鲇 *Silurus meridionalis* 胚胎发育和仔鱼存活的影响[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2015, 40(5): 67-74. LUO Q Y, YAN Y L, LI J, et al. On effect of lead on embryonic development and larval survival of Southern Catfish (*Silurus meridionalis*) [J]. *Journal of Southwest China Normal University(Natural Science Edition)*, 2015, 40(5): 67-74.
- [27] 郑飞, 郭欣, 郭博洋, 等. 重金属污染评估及其生物健康效应[J]. 中国科学: 生命科学, 2021, 51(9): 1264-1273. ZHENG F, GUO X, GUO B Y, et al. Risk assessments and health impacts of heavy metal pollution[J]. *Scientia Sinica(Vitae)*, 2021, 51(9): 1264-1273.
- [28] 曹菊花, 黄春红, 苏欣. 洞庭湖水产品重金属富集的现状、污染源与治理对策[J]. 贵州农业科学, 2019, 47(2): 127-130. CAO J H, HUANG C H, SU X. Current status, pollution source and counter measures of heavy metal enrichment in aquatic products from Dongting Lake[J]. *Guizhou Agricultural Science*, 2019, 47(2): 127-130.
- [29] 徐连伟, 曲婷婷, 赵彦涛. 水产品中重金属污染的来源危害及防治措施[J]. 农业与技术, 2018, 38(1): 30-32. XU L W, QU T T, ZHAO Y T. Source hazards and prevention measures of heavy metal pollution in aquatic products[J]. *Agriculture and Technology*, 2018, 38(1): 30-32.
- [30] SHARMA R K, AGRAWAL M. Biological effects of heavy metals: An overview[J]. *Journal of Environmental Biology*, 2005, 26(2): 301-313.
- [31] DAVILSON W Z H. *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels[J]. *Nature*, 1994, 367(6463): 546-548.
- [32] ZHANG H, LOMBI E, SMOLDERS E, et al. Kinetics of Zn release in soils and prediction of Zn concentration in plants using diffusive gradients in thin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3608-3613.
- [33] DING S M, HAN C, WANG Y P, et al. *In situ*, high-resolution imaging of labile phosphorus in sediments of a large eutrophic lake[J]. *Water Research*, 2015(74): 100-109.

(责任编辑: 叶飞)