

2006 年春季长江口砷形态分析及其生物有效性

黄清辉¹, 马志玮¹, 李建华^{1*}, 董丽娴², 陈玲²

(1. 同济大学环境科学与工程学院长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 于 2006 年春季在长江河口开展野外调查, 采集水和表层沉积物样品, 并进行总砷、砷形态分析和生物有效性评估. 将过滤水样用于测定溶解态砷含量, 而未过滤水样经酸消解后用于测定总砷含量, 两者之差则为颗粒态砷含量. 结果表明, 长江口青草沙水源地各层水体中总砷含量为 $0.88 \sim 1.35 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (涨憩), $2.37 \sim 3.35 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (落憩). 溶解态和颗粒态砷含量均随潮汐变化明显, 各形态砷含量在落憩时均高于涨憩时, 颗粒态砷所占总砷的比例也是落憩时明显高于涨憩时. 以 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸溶液为萃取剂, 在微波辅助下可以有效地将沉积物中砷酸盐[As(V)]、亚砷酸盐[As(III)]、一甲基砷酸盐(MMA)和二甲基砷酸盐(DMA)提取出来, 然后利用高效液相色谱-氢化物发生-原子吸收光谱(HPLC-HG-AAS)联用技术进行检测. 结果表明, 长江口表层沉积物中总砷含量为 $6.3 \sim 30.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 主要为无机砷形态, 在江心沙洲及离岸沉积物中且以砷酸盐为主, 而在近岸沉积物中以亚砷酸盐为主; 利用醋酸纤维素/氧化铁复合膜方法(FeO/CAM)所得沉积物中有效砷含量占总砷含量 $0.6\% \sim 3.9\%$, 平均约为 2.1% , 有效砷含量与总砷含量没有显著相关性, 与亚砷酸盐含量呈显著正相关性, 与砷酸盐含量呈显著负相关性. 结果还表明, 长江口南支沉积物中的砷形态分布特征及其生物有效性受城市支流输入和排污活动影响显著.

关键词: 砷酸盐; 亚砷酸盐; 有效砷; 长江口; 沉积物; 潮汐

中图分类号: X13; X502 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2131-06

Arsenic Speciation and Bioavailability in the Yangtze Estuary in Spring, 2006

HUANG Qing-hui¹, MA Zhi-wei¹, LI Jian-hua¹, DONG Li-xian², CHEN Ling²

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment of Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Field work was conducted in the Yangtze (Changjiang River) estuary in April, 2006. Water and surface sediment samples were collected to analyze total arsenic and different arsenic species, and to assess the bioavailability. Water samples were filtered through $0.45 \mu\text{m}$ filter membrane to determine the concentrations of dissolved arsenic, while the unfiltered water samples were digested by acid to determine the concentrations of total arsenic, and the difference between them was the concentrations of particulate arsenic. It is showed that the concentrations of total arsenic varied from $0.88 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $1.35 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ at the slack of flood tide, and from $2.37 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $3.35 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ at the slack of ebb tide in water column of the Qingcaosha waters in the Yangtze estuary. The concentrations of both dissolved and particulate arsenic varied with the tide time. The concentrations of arsenic species at the slack of ebb tide were higher than those at the slack of flood tide, so did the percentage of particulate arsenic accounting for total arsenic. Phosphoric acid of $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ can effectively extract arsenate, arsenite, monomethylarsenate (MMA) and dimethylarsenite (DMA) from the sediments with the aid of microwave. The arsenic species in the extracts were detected by the hyphenated method of High Performance Liquid Chromatography-Hydrogenation-Atom Absorption Spectrometry (HPLC-HGAAS). The concentrations of total arsenic in surface sediments varied between $6.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $30.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, which were mainly contributed by inorganic arsenic species. Arsenate was dominated in the sediments in the offshore waters while arsenite was dominated in the sediments in longshore waters. The concentrations of available arsenic in the sediments, which were estimated by the method of acetate cellulose composite membrane embedded with iron oxides (FeO/CAM), accounted for 0.6% to 3.9% (averaged as 2.1%) of the total arsenic concentrations. The available arsenic concentrations had no significant correlation with the total arsenic concentrations, but had significant positive correlation with the arsenate concentrations and had significant negative correlation with the arsenite concentrations. The results also showed that the distribution of arsenic species in the sediments and their bioavailability in the South Branch of the Yangtze estuary were significantly influenced by the tributary river flows and effluents from the urban area.

Key words: arsenate; arsenite; available arsenic; Yangtze estuary; sediments; tide

长江口是陆海交汇的重要地区, 受径流与潮流双向水流的共同作用, 大量悬浮固体及其吸附与捕获的重金属等污染物在此沉积下来^[1]. 近 20 年来, 随着沿江污水和废弃物排放量的急剧增加, 长江干流重金属等污染物通量明显增加^[2]. 毗邻长江口的

收稿日期: 2007-08-25; 修订日期: 2007-09-25

基金项目: 上海市科学技术委员会科研项目 (05JC14059, 06DZ22109); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放基金项目 (PCRRF06009)

作者简介: 黄清辉 (1977~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为水污染化学与生态, E-mail: qhhuang@mail.tongji.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: leejianhua@mail.tongji.edu.cn

上海市人口稠密、工业发达,大量工业废水和生活污水排入河口水域,可能对河口生态构成一定的威胁^[3].

长江口作为上海市重要水源地之一,除了通过陈行水库向上海供给生活饮用水(约占20%)之外,还将通过青草沙水库(2007年正式开工建设)等战略水源地供给更多的生活饮用水.20世纪80年代中法联合调查发现长江口地区总砷含量普遍较低,认为不存在砷污染^[4].但近几年,长江三角洲地区的河流与地下水中总砷含量普遍偏高,有的甚至明显超标^[5].由于水环境中砷的形态很多,主要包括砷酸盐 $[As(V)]$ 、亚砷酸盐 $[As(III)]$,还有少量的一甲基胂酸盐(MMA)和二甲基胂酸盐(DMA)等等.不同形态砷的生物毒性差异很大,因此不能单纯依靠总砷含量反映其污染状况和潜在风险,而有必要对长江口砷形态特征及其生物有效性有所了解.

高效液相色谱(HPLC)因具有较好的分离能力而被广泛地应用于环境样品中砷形态的分离研究中,其与氢化物发生(HG)-原子吸收光谱(AAS)或原子荧光光谱(AFS)技术、电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)等技术联用可较好地实现痕量砷形态的检测^[6],而在其样品前处理过程中,间歇式低功率微波辅助提取、经典索氏提取和纯乙醇冷冻离心提纯等砷化物前处理技术比较有优势^[7].沉积物中有效砷

形态的研究大多采用化学试剂提取法^[8],近来也有使用铁氧化物凝胶模拟胃肠液及胃肠壁对砷的吸收^[9],作者在此基础上也发展了一种利用自制醋酸纤维素/氧化铁复合膜(FeO/CAM)来评估沉积物中砷的有效性的新方法^[10].本研究旨在围绕战略水源地水质安全,对长江口地区开展相关分析,以期对上海及周围地区的环境可持续发展提供强有力的支持.

1 材料与方法

1.1 现场观测与采样

于2006-04-19~2006-04-22实施长江口春季野外调查航次(见图1),设置了城区沿岸线(1-2-4-7-9-12)、南航道(3-6-10-13-15)、北航道(5-8-11-14)等3线共15个采样点中,1和7号点为城市支流入口,2号点为陈行水库取水口,3、6、8、11和15号点为战略水源地(青草沙已经在建水库),4、9和12为上海市三大排污口.表层沉积物采样点(1~15号点)的坐标预先设定,并在现场使用麦哲伦™ GPS 320手持式全球定位仪进行精确校正.

使用不锈钢抓斗采集表层沉积物(约0~20 cm),在聚乙烯盆中充分搅匀,取0.25 kg左右装入聚乙烯盒中,然后再装入聚乙烯密实袋(克莱林™,上海),尽量排出空气,密封好,贴上标签.每个用密

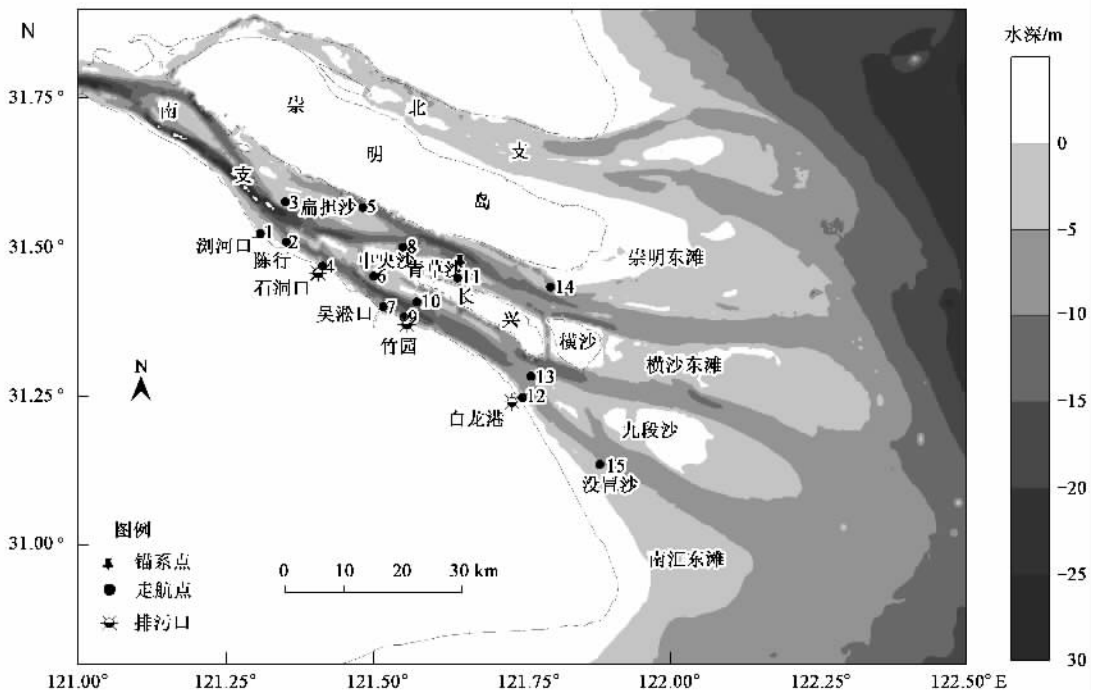


图1 长江河口采样点分布

Fig.1 Distribution of sampling sites in the Yangtze estuary

实袋封好的样品暂时存放在装有冰袋的保温箱中,尽快转移至陆上实验室.然后,取出沉积物并用铝箔包住,放入真空冷冻干燥机(FD-1 型,北京博医康)中干燥.取出后研磨、过筛(100 目),保存于密实袋中,沉积物化学分析均以干重计.

长江口青草沙水域为上海战略性水源地之一,它指长江口南、北港分流口以下包括中央沙、石头沙、青草沙、瑞丰沙(上段)沙洲和南、北小泓水域的一部分所组成的地域范围,目前正在建设青草沙水库.在青草沙水域设 1 个 25 h 连续观测站(11 号点),观测 1 个完整潮周期.用便携式多参数水质监测仪现场测定水温、pH、溶解氧(DO)、盐度和总溶解性盐(TDS)(按水深六分法分层 0、0.2、0.4、0.6、0.8 和 1;每 2 h 1 次).在涨憩和落憩阶段采集表层和底层水样,每个水样分成 2 份:一份加硝酸酸化(pH < 2),另一份用带有 0.45 μm 孔径的醋酸纤维素滤膜的聚丙烯针式过滤器过滤后加硝酸酸化(pH < 2),固定后暂时存放在装有冰袋的保温箱中.尽快转移至陆上实验室,4 $^{\circ}\text{C}$ 保存至分析.

1.2 青草沙观测站水样中各形态砷含量测定实验

按照硝酸-硫酸消煮法^[11]将现场直接酸化过的水样进行消解,0.45 μm 孔径的醋酸纤维素滤膜过滤,加盐酸和还原剂后氢化物发生-原子荧光光度计(HG-AFS)测定总砷含量.现场过滤后酸化的水样用 HG-AFS 测定溶解态砷含量.颗粒态砷含量以总砷与溶解态砷的差值表示.

1.3 沉积物中砷形态分析实验

磷酸可将沉积物中各种形态的砷提取出来而不改变其形态,是使用较多、效果较好的“软”(soft)提取剂,其浓度是影响沉积物中砷形态提取效果的主要因素之一.预实验发现,磷酸浓度在 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下时,4 种砷形态的色谱峰正常出现,当浓度提高到 3.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,色谱峰无法分离且完全变形,无法准确识别,因此,磷酸浓度过高将对色谱分析影响很大.在长江口沉积物砷形态分析时开展加标回收试验,并在 3 种磷酸浓度(0.1、0.3、1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 2 个微波辅助时间(ET-15、ET-20)下进行,具体如下.

准确称取经冷冻干燥的沉积物样品 0.100 0 g,放入聚四氟乙烯的微波消解罐中,加入 15 mL H_3PO_4 (浓度为 0.1、0.3、1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,各平行 3 次),盖上盖子,密封,置于微波消解系统(ETHOSE,意大利 Mile Stone S. R. L. 公司)中进行提取.提取程序为 10 min 从室温升到 95 $^{\circ}\text{C}$,保持 95 $^{\circ}\text{C}$ 15 min(ET-15)或 20 min(ET-20),等到温度降到 30 $^{\circ}\text{C}$ 以下打开微波消解罐.

用去离子水清洗 3 次微波消解罐,与提取液一起倒入离心管中,离心分离(5 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min),将上层提取液定容至 25 mL,过 0.22 μm 孔径的醋酸纤维素滤膜后,应用基于高效液相色谱-氢化物发生-原子吸收分光光度联用技术(HPLC-HG-AAS)的砷形态分析仪(AS-90,北京普析通用)测定砷酸盐、亚砷酸盐、DMA 和 MMA 4 种形态砷的含量.在污染较小的沉积物样品中加入含有标准物质的溶液,陈化 2 周,冷冻干燥后测定 4 种形态砷含量,并计算回收率.

本研究中 15 个长江口沉积物样品的有机质含量在 0.4% ~ 2.3% 之间,总铁含量在 23.3 ~ 78.4 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,总镁含量在 12.4 ~ 27.4 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,总钙含量在 31.8 ~ 58.8 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,总锰含量在 487.5 ~ 1 664.7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,总铝含量在 15.4 ~ 67.3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间.这些沉积物砷形态分析是在 0.3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸和 ET-15 条件下进行的.加标实验显示,其微波辅助提取过程中 4 种形态砷含量的回收率在 91% ~ 104% 之间变化.沉积物中总砷含量可从 4 种形态砷含量之和而得到.

1.4 沉积物有效砷含量测定实验

采用作者发明的醋酸纤维素/氧化铁复合膜^[12](FeO/CAM)来测定沉积物中有效砷含量^[10],具体方法如下:称取 1.00 g 沉积物样品放入 100 mL 锥形瓶中,准确量取 40.0 mL 去离子水加入锥形瓶中,加入一块 4 cm \times 5 cm 的 FeO/CAM 膜片,恒温振荡 24 h (200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 $^{\circ}\text{C}$)后将膜取出,用去离子水洗去粘附在膜上的颗粒,再转入另一锥形瓶中,加 50 mL 5% 的盐酸振荡 1 h,以洗脱出吸附的砷.移取 25.0 mL 含砷洗脱液加入 1.0 mL 5% 硫脲-抗坏血酸还原剂,静置 0.5 h 后 HG-AFS 测定砷含量,计算沉积物中有效砷含量.

2 结果与讨论

2.1 潮汐影响下青草沙水体中砷的分布特征

长江口青草沙水域为上海战略性水源地,目前正在实施圈围的过程中.本次调查期间青草沙水域盐度约为 0.1,水温基本在 16.5 ~ 17.0 $^{\circ}\text{C}$ 之间,pH 基本在 8.1 ~ 8.3 之间,DO 在 5.6 ~ 6.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,电导率在 258 ~ 284 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间,TDS 在 135 ~ 137 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,显然此处基本上还是以淡水占优势.

如表 1 所示,各层水体中各形态砷含量在落憩时高于涨憩时;其中溶解态砷含量与 20 年前的水平(1.36 $\mu\text{g}/\text{L}$)相比略偏低^[13],在涨憩与落憩时变化较小,而总砷和颗粒态砷含量变化较大;在涨憩时,表

层和底层水体中颗粒态砷所占比例都较小,分别为23%和39%,而在落憩时,颗粒态砷所占比例较大,分别为53%和70%。这应该是由涨、落潮时青草沙水域分别为上溯流和下泄流所主导,上溯流经过河口拦门沙地区时因悬浮颗粒物的沉积过程而减少了溶解态和颗粒态的砷含量,因而要比下泄流中的各形态砷含量低,也就意味着长江径流为长江口青草沙水域各形态砷的主要来源。

表1 青草沙水体中不同形态砷含量的涨落潮变化/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Variations of different arsenic species in the water of Qingcaosha between flood tide and ebb tide/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

砷形态	涨憩		落憩	
	表层	底层	表层	底层
总砷	0.88	1.35	2.37	3.35
溶解态砷	0.68	0.83	1.12	1.00
颗粒态砷	0.20	0.52	1.25	2.35

2.2 沉积物中砷形态的提取条件优化

由表2可看出,当磷酸浓度由 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时4种形态砷的回收率都有所提高,尤其是无机砷的回收率,但由 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时没有明显的变化。这说明当磷酸浓度 $>0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,提取过程趋于平衡,提取效率无明显变化。因此,对沉积物来讲, $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸是较为理想的提取剂。由于酸度对色谱分析影响很大,如果使用高浓度的磷酸溶液提取沉积物中不同形态的砷,则需要将提取液稀释后进行测定。

表2 砷形态提取回收率随磷酸浓度的变化($n=3$)/%

Table 2 Recovery of different species of arsenic responding to different concentration of H_3PO_4 ($n=3$)/%

磷酸浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	As(Ⅲ)	DMA	MMA	As(V)
0.1	47.6 \pm 5.21	77.1 \pm 4.11	80.4 \pm 2.94	64.3 \pm 0.31
0.3	103.5 \pm 2.35	93.5 \pm 3.07	100.8 \pm 4.03	90.8 \pm 5.58
1.0	94.7 \pm 3.09	96.4 \pm 3.49	96.5 \pm 5.96	95.0 \pm 5.25

为了防止微波提取过程中砷形态的变化,过去经常使用低功率微波萃取方法,现在由于微波萃取技术的提高可以控制微波过程中的温度与压力,因此程序的设置不再以微波功率为设定单位,而改为温度。由于温度过高会引起砷形态的变化,因此尝试使用低温萃取。表3中程序ET-15:10 min从室温升到 95°C ,保持15 min,待温度降至 30°C 以下取出样品;程序ET-20:10 min从室温升到 95°C ,保持20 min,待温度降至 30°C 以下取出样品。由表3可以看出,2个微波萃取程序所得回收率差别不大,说明 95°C 保持15 min已经可以有效地辅助不同形态砷的

提取,且不同形态砷化合物在微波辅助提取过程中没有发生显著的变化,这与文献[14]的报道一致。

表3 不同砷形态2种微波程序的回收率/%

Table 3 Recovery of different species arsenic with different microwave process/%

程序编号	As(Ⅲ)	DMA	MMA	As(V)
ET-15	104 \pm 2.4	94 \pm 3.1	101 \pm 4.0	91 \pm 5.6
ET-20	106 \pm 10.6	97 \pm 11.2	91 \pm 9.5	93 \pm 8.5

2.3 长江口表层沉积物中砷酸盐、亚砷酸盐与总砷含量的分布特征

在长江口15个样点的表层沉积物中,主要检出砷酸盐和亚砷酸盐2种砷形态[图2(a)],未检出有机砷形态。处于江心水道及各沙洲的表层沉积物中主要以As(V)形态占优势,而黄浦江口门处吴淞口(7号点)以及石洞口(4号点)、竹园(9号点)和白龙港(12号点)等排污口附近以As(Ⅲ)形态为主。这种分布特征应该与各处的污染状况有密切关系,即未受污染的河口区在氧化性沉积环境中,As(V)是沉积物中主要的砷形态;而在还原性的沉积环境中以As(Ⅲ)为主要砷形态,这与Neff^[15]的研究结果十分吻合。从图2还发现,陈行水库外(2号点)、新桥水道(5号点)以及瑞丰沙嘴(10号点)附近也是以As(Ⅲ)形态占优势,这反映出这些地方可能在一定程度上受到污染支流或排污等活动的影响。

如图2(a)所示,长江口各样点表层沉积物总砷含量在 $6.3\sim 30.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内变化,其分布特征为沿岸样点高于远离岸边的样点。在近岸的石洞口、竹园、白龙港等排污口以及新桥水道、瑞丰沙嘴附近的总砷含量较高($20.2\sim 30.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),明显高于1986年中法联合调查^[4]的最高值($17.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),而大部分远离排污口的样点如江心区以及扁担沙(3号点)、青草沙(11号点)和没冒沙(15号点)等地的沉积物中总砷含量较低,在 $6.3\sim 16.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间变化,与1986年中法联合调查结果相当(平均值为 $10.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,变化范围为 $5.5\sim 17.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。显然,近岸沉积物砷含量的上升说明近20年来长江沿岸经济的快速发展对长江口地区造成了一定的影响。长江口地区沉积物中总砷的平均含量($16.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)明显高于长江干流三峡段^[16]($2.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、江苏段^[17]($11.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)以及河口下游的东海^[5]($6.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。这应该是由在长江河口许多胶体物质如水合铁锰氧化物遇咸水后发生絮凝沉降,径流带来的大量颗粒态砷随着这些胶体物质进入到沉积物中,致使该地区沉积物中的砷含量

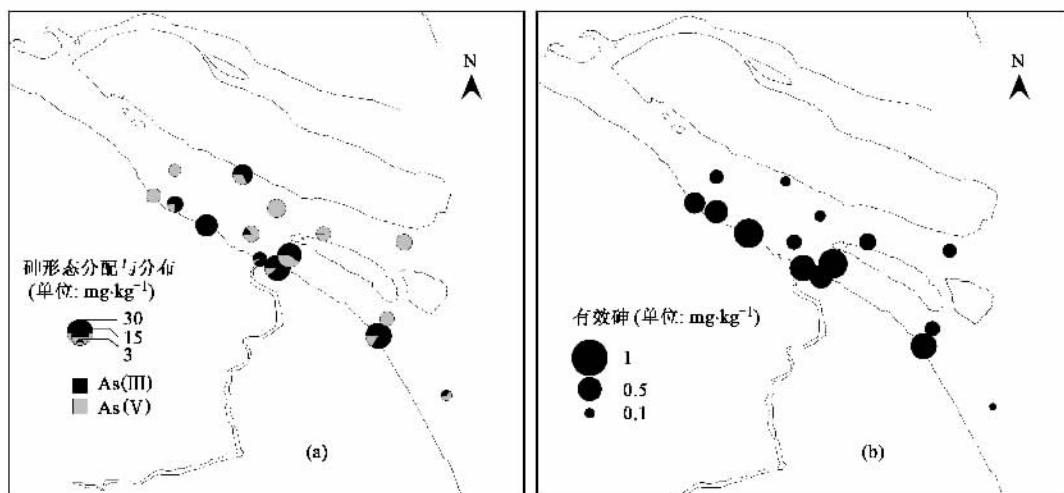


图 2 长江口表层沉积物中砷形态含量分布

Fig.2 Distribution of different arsenic species in surface sediments of the Yangtze estuary

较高.

2.4 长江口表层沉积物中砷的生物有效性

长江口表层沉积物中有效砷含量差别较大,在 $0.06 \sim 0.69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间变化,平均含量为 $0.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效砷含量占总砷含量的百分比较低(约为 2.1%),其变化范围为 0.6% ~ 3.9%.如图 2(b)所示,在长江口南支南岸特别是石洞口、竹园和白龙港等岸边排污口样点以及黄浦江、浏河等支流入口处,其表层沉积物中有效砷含量较高,而在离排污口较远的没冒沙、扁担沙和中央沙等样点,其表层沉积

物中有效砷浓度较低.显然,长江口南支沉积物中的有效砷含量分布特征受城市支流输入和排污活动影响显著.

2.5 长江口表层沉积物中砷形态与其它参数之间的关系

如表 4 所示,长江口南支表层沉积物中 $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{As}(\text{V})$ 与有机质及常量金属元素等理化参数不存在显著相关性.因此,不同形态的砷含量并不是简单地受有机质与常量金属离子等控制,其空间分布模式可能受外部因素(如外源输入)影响较大.

表 4 沉积物中砷形态与其它参数之间的相关性

Table 4 Correlation coefficients between different arsenic speciation contents and physical-chemical properties in the sediments

砷形态	样本数 $n = 15$	有机质(LOI)	Fe	Mn	Mg	Ca	Al
$\text{As}(\text{III})$	Spearman 相关系数	0.183	0.229	0.222	0.251	0.133	0.222
	显著性水平(双尾)	0.514	0.411	0.426	0.367	0.638	0.426
	Kendall 相关系数	0.135	0.135	0.135	0.135	0.116	0.135
	显著性水平(双尾)	0.486	0.486	0.486	0.486	0.551	0.486
$\text{As}(\text{V})$	Spearman 相关系数	-0.269	-0.452	-0.430	-0.405	-0.301	-0.473
	显著性水平(双尾)	0.333	0.091	0.110	0.134	0.276	0.075
	Kendall 相关系数	-0.193	-0.329	-0.329	-0.329	-0.232	-0.329
	显著性水平(双尾)	0.320	0.091	0.091	0.091	0.233	0.091

利用 SPSS 统计软件对有效砷分别与 $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{As}(\text{V})$ 和总砷进行 Spearman 秩相关性分析,结果表明:有效砷与总砷不具有相关性,与 $\text{As}(\text{III})$ 具有显著正相关性($r = 0.527, p < 0.05, n = 12$),与 $\text{As}(\text{V})$ 呈显著的负相关性($r = -0.686, p < 0.01, n = 12$).正如前面所述,受城市支流输入和排污活动影响的样点,耗氧有机物相对较多,偏向于还原性沉积环

境,其砷形态以亚砷酸盐为主.同时,这些样点沉积物中的亚砷酸盐随着水合铁锰氧化物的还原过程而被释放出来,并容易被生物所利用,因而长江口沉积物中亚砷酸盐含量与有效砷含量之间存在良好线性正相关关系.但是,在氧化性沉积环境中砷形态以砷酸盐为主,且与铁锰氧化物结合紧密,更难于被生物所利用,因此,长江口沉积物中砷酸盐含量与有效砷

含量之间出现良好线性负相关关系。

3 结论

(1)长江口溶解态砷含量基本维持在较低水平,近 20 年来没有显著变化,但河口涨潮、落潮过程中径流和潮流的优势作用的转变,将造成长江口青草沙水域溶解态和颗粒态砷含量的差异。

(2)不同形态的砷含量并不是简单地受有机质与常量金属离子等控制,其空间分布模式可能受外源长期输入影响较大。

(3)长江径流为长江河口各形态砷的主要来源,但近岸排污活动及城市河流输入等对长江口表层沉积物中砷含量、形态分布特征及其生物有效性产生显著影响,表现为砷酸盐向亚砷酸盐的转化以及生物有效性的增强。

致谢:野外工作得到长江水环境教育部重点实验室蒋翰林和杨帆等同学的帮助,仪器分析时得到污染控制与资源化研究国家重点实验室袁园、北京普析通用仪器有限责任公司杨景广等同志的帮助,在此一并表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] 毕春娟,陈振楼,许世远,等. 河口近岸水体中颗粒态重金属的潮周期变化[J]. 环境科学, 2006, 27(1): 132-136.
- [2] Zhang J, Huang W W, Wang Q. Concentration and partitioning of particulate trace metals in the Changjiang (Yangtze River) [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1990, 52: 57-70.
- [3] 陈振楼,许世远. 上海滨岸潮滩沉积物重金属元素的空间分布与累积[J]. 地理学报, 2000, 55(6): 641-651.
- [4] Gao S Q. Geochemical characteristics of arsenic in sediments of the Changjiang Estuary and Its adjacent area[A]. In: Yu G H, Martin J M, Zhou J Y. Biogeochemical Study of the Changjiang Estuary[C]. Beijing: China Ocean Press, 1990. 496-507.
- [5] 陈锁忠. 长江下游沿岸(南通-上海段)第 I 承压水砷超标原因分析[J]. 江苏地质, 1998, 22(2): 101-106.
- [6] 张华,王英锋,施燕支,等. 高效液相色谱及联用技术在砷形态分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(2): 386-390.
- [7] 方宇,江桂斌,何滨,等. 砷形态分析中的样品前处理方法[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(2): 46-52.
- [8] Rodriguez R R, Basta N T, Casteel S W, *et al.* Chemical extraction methods to assess bioavailable arsenic in soil and solid media [J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32: 876-884.
- [9] Sarkar D, Datta R. A modified in-vitro method to assess bioavailable arsenic in pesticide-applied soils [J]. Environmental Pollution, 2003, 126: 363-366.
- [10] 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.
- [11] GB 7485-87, 中华人民共和国国家标准[S].
- [12] 王子健,黄清辉,柯润辉,等. 醋酸纤维素/氧化铁复合膜材料及其制备方法和用途[P]. 中国专利: ZL 200410000627.3, 2007-04-11.
- [13] 李全生,马锡年,沈万仁. 长江口区水中的溶解砷[J]. 海洋科学, 1988, (2): 28-33.
- [14] Vergara M G, Bohari Y, Astruc A, *et al.* Speciation analysis of arsenic in environmental solids reference materials by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry following orthophosphoric acid extraction [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 441: 257-268.
- [15] Neff J. Ecotoxicology of arsenic in the marine environment: A review [J]. Environmental Science and Chemistry, 1997, 16: 917-927.
- [16] 徐小清,邓冠强,惠嘉玉,等. 长江三峡库区江段沉积物的重金属污染特征[J]. 水生生物学报, 1999, 23: 1-10.
- [17] 沈敏,于红霞,邓西海. 长江下游沉积物中重金属污染现状与特征[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18: 15-18.