

# 鄱阳湖三角帆蚌软组织中稀土元素累积 与沉积物金属形态响应研究

许旭明<sup>1</sup> 潘保柱<sup>2</sup> 舒凤月<sup>3</sup> 陈秀粉<sup>1</sup> 倪晋仁<sup>1,4,†</sup>

1. 北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 深圳 518055; 2. 西安理工大学水利水电学院, 西安 710048; 3. 曲阜师范大学生命科  
学院, 曲阜 273165; 4. 北京大学环境科学与工程学院环境工程系, 教育部水沙科学重点实验室, 北京 100871;

† 通信作者, E-mail: nijinren@iee.pku.edu.cn

**摘要** 为了研究稀土元素对水生态安全的影响, 于2014年秋季对鄱阳湖5个代表性监测点的三角帆蚌及沉积物进行样品采集, 分析三角帆蚌软组织及沉积物不同提取形态稀土元素的含量。结果表明, 三角帆蚌软组织中稀土元素总量均值为15.52 mg/kg, 轻稀土元素更易累积, 表明轻稀土元素对贝类的生物效应强于重稀土元素。沉积物样品中稀土元素总量均值为285.22 mg/kg, 含量高于中国土壤平均值; 轻稀土元素明显富集, 重稀土元素相对亏损, 呈现较强的陆源属性。各监测点沉积物中稀土元素4种赋存形态的平均含量: 残渣态>可还原态>可氧化态>酸可提取态, 酸可提取态含量最低, 且空间分布差异较大, 风险评估表明其均处于无风险或低风险水平。三角帆蚌软组织中大部分稀土元素与沉积物中可氧化态和全量显著正相关, 表明三角帆蚌对沉积物中稀土元素的生物可利用性以可氧化态为主。

**关键词** 三角帆蚌; 沉积物; 稀土元素; 鄱阳湖; 相关性

**中图分类号** X835

## Distribution of Rare Earth Elements in the Soft Tissue of *Hyriopsis cumingii* and the Correlation with Metal Speciation of Sediments in Poyang Lake

XU Xuming<sup>1</sup>, PAN Baozhu<sup>2</sup>, SHU Fengyue<sup>3</sup>, CHEN Xiufen<sup>1</sup>, NI Jinren<sup>1,4,†</sup>

1. School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055; 2. Institute of Water Resources and Hydro-electric Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048; 3. College of Life Sciences, Qufu Normal University, Qufu 273165; 4. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences (MOE), Department of Environmental Engineering, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871; † Corresponding author, E-mail: nijinren@iee.pku.edu.cn

**Abstract** *Hyriopsis cumingii* and corresponding sediment in five respective monitoring sections of Poyang Lake were sampled in autumn 2014, followed by the detection of rare earth elements (REEs) in the soft tissue of *Hyriopsis cumingii* and sediments treated by BCR sequential extraction. As results, the mean value of total REEs in the soft tissue of *Hyriopsis cumingii* was 15.52 mg/kg, and light REEs were more easily accumulated, indicating that the biological effect of light REEs on *Hyriopsis cumingii* was stronger than heavy REEs. Correspondingly, the mean value of total REEs in sediments was 285.22 mg/kg with higher light REEs, suggesting the strong terrigenous properties. The REEs concentration in the sediment treated by BCR sequential extraction ranked as: residual fraction>reducible fraction>oxidizable fraction>exchangeable fraction. The exchangeable fraction displayed the lowest REEs concentration but the largest difference in spatial distribution; however, they were all under low risk level analyzed by Risk Assessment Code. Significant and positive correlations can be observed between REEs in *Hyriopsis cumingii* and that in the oxidizable fraction of sediments, suggesting that the bioavailability of REEs would mainly depend on REEs bound to organic matter.

**Key words** rare earth elements; *Hyriopsis cumingii*; sediments; Poyang Lake; correlation

随着经济发展及社会进步,水环境安全问题已成为人们关注的焦点话题。金属元素具有持久性、难生物降解性和对水生生物具有毒害作用等特点,被认为是水环境中的重要污染物。迄今为止,对重金属元素(如铜、铅、铬、汞等)在水生生物体内的累积及毒性已进行广泛的研究<sup>[1-2]</sup>,但是,对稀土元素的研究相对较少<sup>[3-4]</sup>。近年来,稀土元素在工业、医疗及农业等领域的应用越来越广泛,大量稀土化合物进入环境系统中,对水生态环境产生的潜在影响引起广泛关注。

我国稀土资源分布广泛,目前在全国 20 多个地区发现稀土矿产。2012 年《中国的稀土状况与政策》白皮书显示,我国稀土储量约为 1859 万吨,约占世界总储量的 23%<sup>[5]</sup>。江西是我国主要稀土矿产基地之一,稀土开采污染较为严重。以赣州为例,赣州稀土开采遍布 18 个县(市、区),涉及废弃稀土矿山 300 多个,遗留尾矿 1.91 亿吨<sup>[6]</sup>。这些矿山开采、冶炼等环节产生的“三废”对周边土壤、水体等造成巨大的环境压力。污染的水源通过五河汇入鄱阳湖,对鄱阳湖造成的潜在生态危害令人担忧。

针对金属水环境污染的大多采用理化监测,只能反映瞬时污染水平。与理化监测相比,由于生物监测能够揭示多种污染物在自然条件下对生态的综合效应,可以更加客观全面地评价水环境,因而逐渐兴起。贝类监测由美国加州大学 Goldberg 教授于 1975 年首次提出<sup>[7]</sup>。贝类作为大型底栖无脊椎动物中的一大类群,因具有分布广泛、生物量大、生活史长、个体较大、行动能力较差、易于采集、对污染物有较高的累积作用以及比较容易观测到剂量效应关系等特点<sup>[8]</sup>,被广泛认为是监测水环境中金属等持续性污染物时空分布、提供环境早期预警以及反映不良环境影响的理想指示生物<sup>[9-10]</sup>。

沉积物被认为是包括金属元素在内的各种污染物的“汇”<sup>[11-12]</sup>。对沉积物中金属的生物有效性的研究对于揭示金属在河流生态系统中的迁移转化过程具有极其重要的意义。沉积物的地球化学性质对金属的生物有效性影响至关重要<sup>[13-14]</sup>。已有研究表明,贝类体内重金属的含量与沉积物中该元素的含量存在较大的相关性<sup>[15-16]</sup>。金属在沉积物中的结合形态被认为是影响贝类金属生物有效性的重要因素之一<sup>[17]</sup>。毒性研究显示,不同形态的金属具有不同的生物有效性<sup>[18]</sup>。

《长江流域综合规划(2012—2030 年)》指出,

要进一步加强水资源与水生态环境保护,加强重点湖泊等河段水污染防治。本研究通过测定鄱阳湖不同监测点三角帆蚌软组织及沉积物样品中的稀土元素含量,探究贝类组织中稀土元素与沉积物中稀土元素含量的相关性,为进一步完善金属水环境基准提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样点布设

本次鄱阳湖野外样品采集开展于 2014 年 10 月。根据鄱阳湖水文学特征,并结合贝类生活习性,共布设 5 个监测点,分别为湖口、修水、赣江、都昌和鄱阳(图 1)。监测点位置信息及环境参数如表 1 所示。贝类采集工具主要包括蚌耙和自制钩子。

### 1.2 贝类样品处理

采集的三角帆蚌经清洗后,去壳取软组织,于  $-70^{\circ}\text{C}$  环境保存。测定前,将样品取出解冻,用超纯水冲洗,烘干至恒重,然后将干燥后的样品研磨至粉末状,用称量纸包好,放入干燥器中保存备用。

对研磨干燥的三角帆蚌样品,采用  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  混合体系进行湿法消解。准确称取 0.2 g 干燥后的贝类样品,放入聚四氟乙烯消解罐中,加入 10 mL  $\text{HNO}_3$ ,于  $80^{\circ}\text{C}$  下低温预消解 60 分钟;加入 0.5 mL

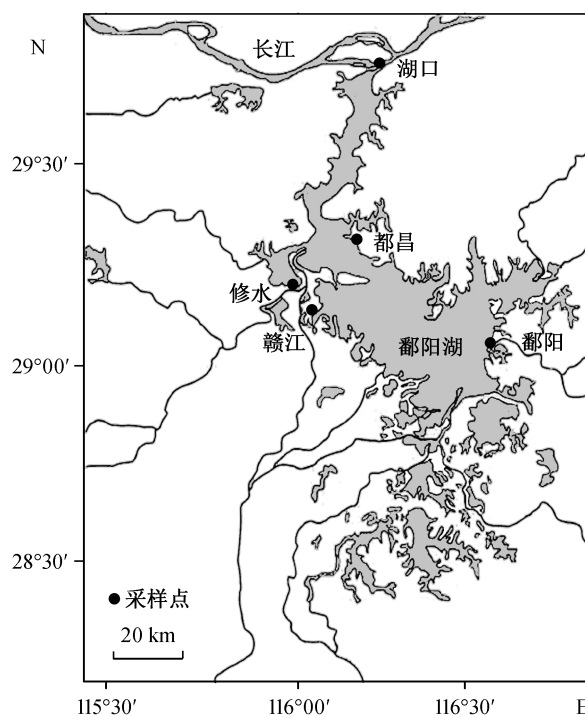


图 1 鄱阳湖监测点分布

Fig. 1 Map of sampling sites distribution in Poyang Lake

表 1 鄱阳湖各监测点位置信息及环境参数  
Table 1 Location information and environmental parameters of sampling sites in Poyang Lake

| 监测点 | 经度(E)        | 纬度(N)       | 海拔/m | 水温/°C | 水深/m | 电导率/<br>( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) | TDS/<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |
|-----|--------------|-------------|------|-------|------|--|---|
| 湖口  | 116°10'10.8" | 29°43'32.0" | 11.2 | 15.0  | 4.6  | 142  | 71  |
| 修水  | 115°59'58.7" | 29°11'03.3" | 14.0 | 16.0  | 4.1  | 82   | 41  |
| 赣江  | 115°59'56.9" | 29°09'58.2" | 6.7  | 17.4  | 6.5  | 152  | 76  |
| 都昌  | 116°09'50.0" | 29°14'22.4" | 8.2  | 15.7  | 4.2  | 148  | 74  |
| 鄱阳  | 116°38'11.9" | 29°00'31.6" | 14.8 | 16.5  | 3.3  | 301  | 150   |

30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 160°C 下加热 20 分钟; 补加 1 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 160°C 下继续加热 60 分钟; 最后, 加入 1 mL  $\text{HNO}_3$  和 1.5 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 在 180°C 下加热至液体剩 0.5 mL 左右。冷却至室温, 取出。将消解液全部转移至 50 mL 比色管中, 用体积比为 2% 的  $\text{HNO}_3$  定容, 混匀后待测。

### 1.3 沉积物样品处理

采集的沉积物样品置于 -70°C 条件下冷冻保存。测定前, 将样品自然解冻, 置于 60°C 干燥箱中干燥。去除树枝、砾石等杂质后, 将干燥的沉积物样品研磨, 过 250 目尼龙筛, 取筛下物做进一步处理。

沉积物中稀土元素的全量测定采用  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{HClO}_4$  混合体系进行消解。准确称取 0.2 g 过筛后的沉积物样品放入聚四氟乙烯消解罐中, 依次加入 6 mL  $\text{HNO}_3$ , 6 mL HF 和 2 mL  $\text{HClO}_4$ , 在 120°C 下恒温加热 60 分钟; 加盖, 升温至 200°C 加热 90 分钟; 去盖, 向消解罐中补加 2 mL  $\text{HNO}_3$  和 2 mL HF; 在 200°C 下继续加热 85 分钟, 蒸至所剩液体约为 0.5 mL 左右。冷却至室温后。将消解液全部转移入 50 mL 比色管中, 用 2% (v/v) 的  $\text{HNO}_3$  定容, 待测。

为了更好地分析沉积物中稀土元素的生物有效性, 对沉积物样品中稀土元素的形态进行测定。准确称取 0.5 g 过筛后的沉积物, 放入锥形瓶中, 采用优化的 BCR 连续萃取提取法<sup>[19]</sup>对沉积物稀土元素形态进行提取, 获得沉积物稀土元素的酸可提取态(F1)、可氧化态(F2)、可还原态(F3)和残渣态(F4)。

### 1.4 样品检测

三角帆蚌及沉积物样品中稀土元素(Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)含量采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Thermo X2, USA)进行检测, 以 2  $\mu\text{g/L}$  Ge (72), In (115) 和 Re (186) 混合液作为内标物, 内标回收率控制在 80%~120% 之间。为保证测量结果的可靠性, 采用

已知浓度的扇贝成分分析标准物质(GBW10024)和水系沉积物成分分析标准物质(GBW07309)进行质量控制。

### 1.5 数据分析方法

本研究中各金属测定结果均以干重方式计算, 以平均值  $\pm$  标准偏差的形式表示。通过 Pearson 相关分析, 探讨贝类与沉积物之间金属含量的相互关系。数据分析使用软件 PASW Statistics 18.0 完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 三角帆蚌软组织中稀土元素含量

鄱阳湖三角帆蚌软组织中稀土元素含量分布如图 2 所示。采集的三角帆蚌软组织稀土元素平均含量( $\text{mg/kg}$ )的顺序为 Ce (4.95)>La (4.68)>Nd (2.10)>Y (1.51)>Pr (0.55)>Gd (0.51)>Sm (0.42)>Eu (0.28)>Dy (0.20)>Er (0.11)>Yb (0.07)>Tb (0.07)>Ho (0.04)>Lu (0.02)>Tm (0.01)。三角帆蚌软组织中 Ce, La 和 Nd 含量最高。从各监测点来看, 修水、赣江、都昌、鄱阳和湖口三角帆蚌软组织中稀土元素总量分别为  $15.58 \pm 5.66$ ,  $26.44 \pm 3.78$ ,  $10 \pm 1.78$ ,  $15.21 \pm 2.57$  和  $10.39 \pm 0.07$   $\text{mg/kg}$ , 均值为 15.52  $\text{mg/kg}$ 。其中, 赣江三角帆蚌稀土元素总量最高。采集的三角帆蚌中, 轻稀土元素( $\Sigma\text{LREE}$ , La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu)含量范围为 8.48~22.24  $\text{mg/kg}$ , 均值为 12.98  $\text{mg/kg}$ ; 重稀土元素( $\Sigma\text{HREE}$ , Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)含量范围为 1.50~4.20  $\text{mg/kg}$ , 均值为 2.54  $\text{mg/kg}$ 。从轻、重稀土含量差异可以看出, 三角帆蚌更易累积轻稀土元素, 这可能与轻、重稀土元素的晶体化学性质差异有关<sup>[20]</sup>。郭卫东等<sup>[21]</sup>研究过厦门海域鱼体中稀土元素含量, 结果表明鱼组织中轻稀土的含量明显高于重稀土, 与本研究结果类似。本研究同时表明, 轻稀土元素对贝类的生物效应高于重稀土元素, 这一结论对稀土元素的生物

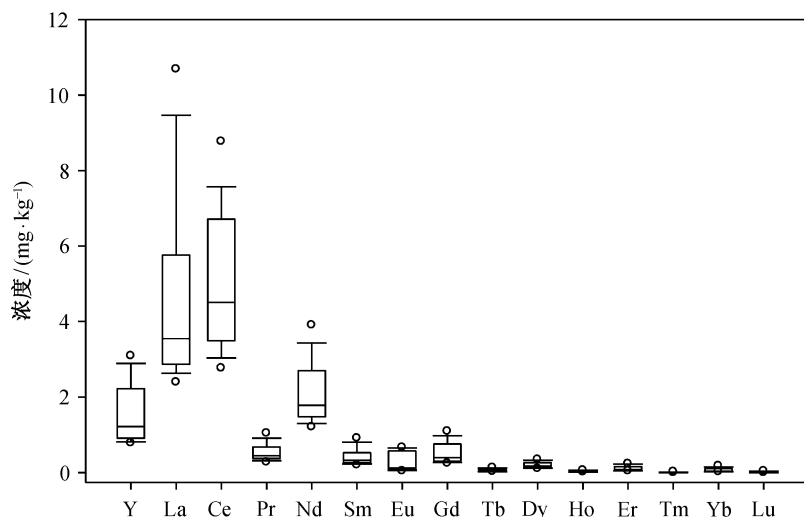


图 2 三角帆蚌软组织中稀土元素含量分布

 Fig. 2 Concentrations of rare earth elements in the soft tissue of *Hyriopsis cumingii*

利用具有重要的参考意义。

稀土元素虽然不是水生生物生长的必需元素,但与大部分外源性异物一样,对生物体存在毒物兴奋效应。低剂量的稀土元素具有一定的生物活性,高剂量的稀土元素会抑制生物的生长<sup>[22]</sup>。研究表明,向饲料中添加稀土氯化物可以使中国对虾的产量提高 31%<sup>[23]</sup>。稀土元素对生物的毒性作用主要表现在通过替换生物分子中必需的金属元素离子,从而抑制酶的活性;或者通过改变生物大分子的构象及结构,使金属离子与糖类、蛋白质、脂类的配位基结合,从而损伤动物体细胞等<sup>[24]</sup>。Evas<sup>[25]</sup>的研究表明,稀土元素能够替代生物体中其他有益金属元素,如  $\text{La}^{3+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径相似,这两种离子在生物系统内具有竞争性,导致许多功能蛋白和酶被 La 抑制,对生物体产生不良影响。孟范平等<sup>[26]</sup>的研究表明,  $\text{La}^{3+}$  能够促进菲律宾蛤仔中金属硫蛋白(MT)的诱导,但具有一定限度。因此,有必要从细胞分子水平开展稀土元素对水生生物的作用机理研究,保障鄱阳湖等淡水环境的生态安全。

## 2.2 沉积物稀土元素含量分布特征

### 2.2.1 稀土元素全量分析

稀土元素具有独特的电子结构以及相似的化学性质,产生的元素分馏小,在风化剥蚀、搬运沉积和早期成岩作用过程中,具有不易迁移的特点,因此它们在示踪沉积物的物质来源、物源区地球化学特征等方面具有一定的优势<sup>[27]</sup>。对鄱阳湖沉积物稀土元素含量进行分析检测,可以反映沉积物中稀

土元素的污染水平及潜在的生态危害性,对进一步揭示底栖动物稀土元素含量与沉积物的相关性有重要意义。

本研究同步采集的鄱阳湖沉积物中稀土元素含量如表 2 所示。可以看出,各个监测点稀土元素含量排序相同,平均含量(mg/kg)的顺序为 Ce (95.13) > La (66.62) > Nd (48.81) > Y (26.3) > Pr (14.14) > Sm (9.07) > Gd (8.68) > Dy (5.25) > Er (3.27) > Yb (2.87) > Eu (1.95) > Tb (1.32) > Ho (0.98) > Lu (0.42) > Tm (0.40)。与中国土壤背景值相比,除 Tb, Ho, Tm 和 Lu 含量的顺序略有差异外,其余均一致。修水、赣江、都昌、鄱阳和湖口沉积物样品中稀土元素总量分别为  $270.82 \pm 3.90$ ,  $338.91 \pm 3.85$ ,  $305.6 \pm 0.19$ ,  $238.96 \pm 12.13$  和  $271.83 \pm 9.64$  mg/kg,均值为 285.22 mg/kg,高于中国土壤平均值(198.02 mg/kg),与珠江(261.35 mg/kg)和红河(250.49 mg/kg)等污染性河流的水平<sup>[30]</sup>相当,表明鄱阳湖流域沉积物可能受到一定程度的人为污染。此外,赣江站点沉积物中稀土元素总量最高,可能是由于赣江流域稀土矿较为丰富,且近年来矿山开采以及冶炼厂排污等缘故,导致该地区沉积物中稀土元素含量偏高。对轻、重稀土元素含量的比值进行分析,结果表明,修水、赣江、都昌、鄱阳和湖口沉积物样品中轻稀土元素与重稀土元素含量比分别为 4.72, 4.61, 5.26, 5.02 和 4.31,均值为 4.76。轻稀土元素明显富集( $\Sigma\text{LREE}$  均值为 235.73 mg/kg),重稀土元素相对亏损( $\Sigma\text{HREE}$  均值为 49.50 mg/kg)。轻、重稀土元素分异较明显,  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$  均值为 15.33。

表 2 鄱阳湖沉积物样品中稀土元素含量分布  
Table 2 Rare earth elements contents in the sediments of Poyang Lake

| 元素          | 含量          |             |             |              |             | 平均值    | 中国土壤<br>均值 <sup>[28]</sup> | 全国泛滥平原<br>沉积物 <sup>[29]</sup> |
|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------|----------------------------|-------------------------------|
|             | 修水          | 赣江          | 都昌          | 鄱阳           | 湖口          |        |                            |                               |
| Y           | 24.66±0.21  | 32.71±0.71  | 25.64±0.69  | 21.07±0.62   | 27.42±0.01  | 26.30  | 23                         | 25                            |
| La          | 62.47±0.69  | 80.43±1.35  | 68.06±0.29  | 50.94±2.94   | 71.19±0.60  | 66.62  | 38                         | 40                            |
| Ce          | 87.02±2.47  | 112.40±1.37 | 113.96±0.99 | 89.22±4.99   | 73.05±7.73  | 95.13  | 72                         | 72                            |
| Pr          | 13.89±0.19  | 16.61±0.15  | 14.46±0.02  | 11.11±0.61   | 14.66±0.21  | 14.14  | 8.2                        |                               |
| Nd          | 48.95±0.68  | 56.15±0.35  | 49.35±0.00  | 39.03±2.33   | 50.58±0.60  | 48.81  | 32                         | 31                            |
| Sm          | 9.10±0.05   | 10.85±0.00  | 9.00±0.06   | 7.24±0.51    | 9.16±0.18   | 9.07   | 5.8                        | 5.9                           |
| Eu          | 2.01±0.00   | 2.02±0.01   | 1.96±0.00   | 1.73±0.12    | 2.04±0.05   | 1.95   | 1.2                        | 1.2                           |
| Gd          | 8.71±0.18   | 10.26±0.05  | 8.74±0.01   | 6.88±0.45    | 8.82±0.08   | 8.68   | 5.1                        | 3.6                           |
| Tb          | 1.33±0.01   | 1.56±0.00   | 1.31±0.01   | 1.03±0.07    | 1.35±0.02   | 1.32   | 0.8                        | 0.83                          |
| Dy          | 5.13±0.06   | 6.38±0.00   | 5.17±0.07   | 4.06±0.29    | 5.51±0.06   | 5.25   | 4.7                        |                               |
| Ho          | 0.95±0.01   | 1.22±0.01   | 0.97±0.01   | 0.77±0.05    | 1.01±0.02   | 0.98   | 1                          |                               |
| Er          | 3.16±0.04   | 3.90±0.01   | 3.27±0.02   | 2.69±0.17    | 3.36±0.05   | 3.27   | 2.8                        |                               |
| Tm          | 0.37±0.01   | 0.48±0.01   | 0.40±0.00   | 0.34±0.02    | 0.41±0.00   | 0.40   | 0.42                       |                               |
| Yb          | 2.69±0.05   | 3.44±0.00   | 2.87±0.01   | 2.49±0.18    | 2.87±0.03   | 2.87   | 2.6                        | 2.6                           |
| Lu          | 0.40±0.00   | 0.50±0.01   | 0.42±0.00   | 0.38±0.02    | 0.42±0.01   | 0.42   | 0.4                        | 0.43                          |
| ΣREE        | 270.82±3.90 | 338.91±3.85 | 305.60±0.19 | 238.96±12.13 | 271.83±9.64 | 285.22 | 198.02                     |                               |
| ΣLREE       | 223.44      | 278.47      | 256.79      | 199.27       | 220.67      | 235.73 | 157.20                     |                               |
| ΣHREE       | 47.38       | 60.44       | 48.81       | 39.69        | 51.16       | 49.50  | 40.82                      |                               |
| ΣLREE/ΣHREE | 4.72        | 4.61        | 5.26        | 5.02         | 4.31        | 4.76   | 3.85                       |                               |

δEu 反映 Eu 相对于其他稀土的分离程度, 研究发现, 鄱阳湖沉积物中 δEu 值介于 0.58~0.75 之间, 均值为 0.67, 呈现出较强的陆源属性。

### 2.2.2 稀土元素赋存形态分析

金属元素的赋存形态是判断沉积物中金属元素毒性响应及生态风险的重要指标<sup>[31]</sup>。研究表明, 沉积物中金属元素的环境行为和毒理效应与其地球化学形态有紧密联系, 沉积物中金属元素的迁移转化、毒性及潜在环境危害, 在更大程度上取决于其赋存形态<sup>[32]</sup>。因此, 研究沉积物中金属元素的赋存形态对于了解其来源、迁移转化规律和生物有效性等具有重要的意义。一般认为, 酸可提取态最容易被水生生物利用; 可还原态主要是铁锰氧化物, 通过吸附或共沉淀作用累积重金属, 对氧化还原条件非常敏感, 当外界条件改变时, 可能会成为二次污染源<sup>[33]</sup>; 可氧化态主要包括有机质结合态和硫化物结合态, 在有强氧化剂条件下释放, 具有潜在的生

物有效性和迁移能力<sup>[34]</sup>; 而残渣态主要存在于原生矿物和次生硅酸盐矿物晶格中, 一般情况下很难被生物体利用<sup>[35]</sup>。

鄱阳湖各监测点沉积物中稀土元素的赋存形态分布如图 3 所示。各监测点表层沉积物中稀土元素 4 种赋存形态的平均含量(mg/kg)依次为: 残渣态(97.46)>可还原态(91.10)>可氧化态(27.93)>酸可提取态(2.57)。残渣态的百分含量与可还原态相当, 分别占 38.08%~51.20%和 32.53%~47.56%。酸可提取态百分含量最低, 在 0.44%~2.04%之间。鄱阳湖沉积物稀土元素中, 酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态的变异系数分别为 63.60%, 25.16%, 14.30%和 16.28%。由此说明, 沉积物稀土元素中酸可提取态的空间分布具有较大差异, 其最大值出现在赣江(4.47 mg/kg), 鄱阳含量最低(0.76 mg/kg)。这可能与人为排放情况、水体的理化性质以及金属的吸附行为等因素有关<sup>[36]</sup>。

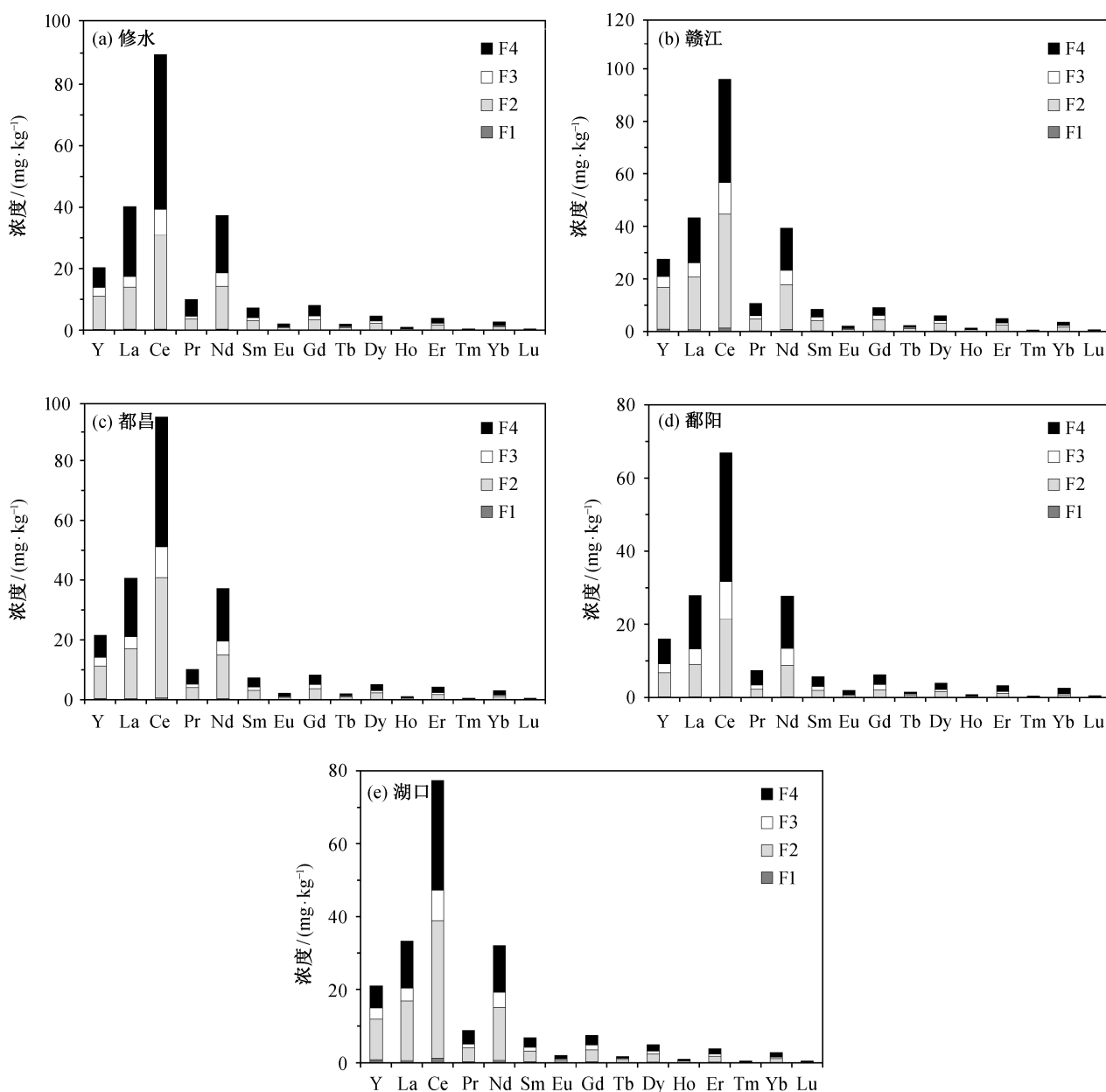


图 3 鄱阳湖各监测点沉积物中稀土元素赋存形态分布  
Fig. 3 Speciation distribution of rare earth elements in sediments in Poyang Lake

风险评价代码(risk assessment code, RAC)是以酸可提取态(F1)占金属总量的质量百分数来评价金属生态风险的一种评估方法。F1<1%为无风险, F1介于1%~10%之间为低风险, 11%~30%为中等风险, 31%~50%为高风险, F1>50%为非常高风险。运用该方法对鄱阳湖沉积物中稀土元素的潜在生态风险进行评估, 结果表明, 鄱阳湖各监测点稀土元素 F1 所占比例均小于 10%, 说明沉积物中各稀土元素污染均处于无风险或低风险水平。

### 2.3 稀土元素生物可利用性分析

采用 Pearson 相关性分析方法, 对三角帆蚌软组织中的稀土元素含量与沉积物中稀土元素赋存形态进行分析, 结果如表 3 所示。三角帆蚌软组织中大部分稀土元素与沉积物中对应元素的可氧化态和全量之间均呈现显著正相关关系( $p<0.05$ ), 而三角帆蚌软组织中仅有部分稀土元素(Y, Sm, Gd, Dy)与沉积物中对应元素的可还原态之间呈现显著正相关关系( $p<0.05$ )。这说明沉积物中稀土元素的可氧化

表 3 三角帆蚌软组织中稀土元素含量与沉积物中稀土元素赋存形态相关性

Table 3 Correlation coefficients and significance levels of rare earth elements in the soft tissue of *Hyriopsis cumingii* and sediments

| 元素   | F1     | F2     | F3      | F4     | 全量     |
|------|--------|--------|---------|--------|--------|
| Y    | 0.311  | 0.780* | 0.812*  | 0.458  | 0.784* |
| La   | 0.442  | 0.733  | 0.923** | 0.461  | 0.780* |
| Ce   | 0.055  | 0.456  | 0.887** | 0.541  | 0.627  |
| Pr   | 0.368  | 0.679  | 0.924** | 0.554  | 0.786* |
| Nd   | 0.298  | 0.696  | 0.927** | 0.592  | 0.795* |
| Sm   | 0.497  | 0.795* | 0.915** | 0.617  | 0.804* |
| Eu   | -0.083 | 0.621  | 0.294   | -0.004 | 0.548  |
| Gd   | 0.377  | 0.792* | 0.822*  | 0.547  | 0.804* |
| Tb   | 0.231  | 0.694  | 0.794*  | 0.713  | 0.549  |
| Dy   | 0.377  | 0.767* | 0.853*  | 0.703  | 0.780* |
| Ho   | 0.092  | 0.525  | 0.620   | 0.661  | 0.565  |
| Er   | 0.303  | 0.721  | 0.780*  | 0.614  | 0.646  |
| Tm   | -0.155 | 0.262  | 0.311   | 0.229  | 0.337  |
| Yb   | 0.283  | 0.650  | 0.680   | -0.145 | 0.581  |
| Lu   | -0.278 | 0.010  | 0.057   | 0.486  | 0.283  |
| ΣREE | 0.318  | 0.687  | 0.919** | 0.580  | 0.814* |

注: \* 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关, \*\* 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

态更容易被三角帆蚌利用。

### 3 结论

本研究通过对鄱阳湖三角帆蚌软组织及对应站点沉积物样品中稀土元素含量的测定,得出以下结论。

1) 鄱阳湖三角帆蚌软组织稀土元素平均含量的顺序为 Ce>La>Nd>Y>Pr>Gd>Sm>Eu>Dy>Er>Yb>Tb>Ho>Lu>Tm。稀土元素总量均值为 15.52 mg/kg。三角帆蚌更易累积轻稀土元素,可能与轻重稀土元素晶体化学性质差异有关,同时也说明轻稀土元素对贝类的生物效应强于重稀土元素。

2) 鄱阳湖沉积物样品中稀土元素含量顺序为 Ce>La>Nd>Y>Pr>Sm>Gd>Dy>Er>Yb>Eu>Tb>Ho>Lu>Tm。稀土元素总量均值为 285.22 mg/kg,高于中国土壤平均值。轻稀土元素明显富集,重稀土元素相对亏损。 $\delta$ Eu 的均值为 0.67,呈现出较强的陆源属性。

3) 鄱阳湖各监测点表层沉积物中,稀土元素

4 种赋存形态的平均含量顺序为残渣态>可还原态>可氧化态>酸可提取态。酸可提取态含量最低,但空间分布存在较大差异。风险评价代码评估表明,鄱阳湖各监测点沉积物中稀土元素污染均处于无风险或低风险水平。

4) 三角帆蚌软组织中大部分稀土元素与沉积物中对应元素的可氧化态以及全量呈显著正相关关系,表明三角帆蚌对沉积物中稀土元素的生物可利用性主要以可氧化态为主。

### 参考文献

- [1] Wei Y H, Zhang J Y, Zhang D W, et al. Metal concentrations in various fish organs of different fish species from Poyang Lake, China. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2014, 104C(1): 182–188
- [2] Chandurvelan R, Marsden I D, Gaw S, et al. Biochemical biomarker responses of green-lipped mussel, *Perna canaliculus*, to acute and subchronic waterborne cadmium toxicity. *Aquatic Toxicology*, 2013, 140/141(6): 303–313
- [3] Mayfield D B, Fairbrother A. Examination of rare earth element concentration patterns in freshwater fish tissues. *Chemosphere*, 2015, 120: 68–74
- [4] González V, Vignati D A L, Pons M N, et al. Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. *Environmental Pollution*, 2015, 199: 139–147
- [5] 金姝兰, 黄益宗, 胡莹, 等. 江西典型稀土矿区土壤和农作物中稀土元素含量及其健康风险评价. *环境科学学报*, 2014, 34(12): 3084–3093
- [6] 王小玲, 王歆, 刘腾云, 等. 江西主要类型重金属污染现状 & 修复实践. *江西科学*, 2014, 32(5): 594–598
- [7] Goldberg E D. The mussel watch: a first step in global monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, 1975, 6(7): 111
- [8] Phillips D J H, Segar D A. Use of bio-indicators in monitoring conservative contaminants: programme design imperatives. *Marine Pollution Bulletin*, 1986, 17(1): 10–17
- [9] Qiu J, Cai D, Filbin M T. A review of the use of *Mytilus* sp. as quantitative indicators of cadmium and mercury contamination in coastal waters. *Journal of Endocrinological Investigation*, 1989, 12(4): 1–7
- [10] Shirneshan G, Bakhtiari A R. Accumulation and distribution of Cd, Cu, Pb and Zn in the soft tissue and shell of oysters collected from the northern coast of Qeshm Island, Persian Gulf, Iran. *Chemical*

- Speciation & Bioavailability, 2012, 24(3): 129–138
- [11] Izquierdo C, Usero J, Gracia I. Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34(2): 123–128
- [12] Yu K C, Tsai L J, Chen S H, et al. Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. *Water Research*, 2001, 35(10): 2417–2428
- [13] Luoma S N. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements?. *Hydrobiologia*, 1989, 176/177(1): 379–396
- [14] Wang W X, Fisher N S. Assimilation efficiencies of chemical contaminants in aquatic invertebrates: a synthesis. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 1999, 18(18): 2034–2045
- [15] Salahshur S, Bakhtiari A R, Kochanian P. Use of *Solen brevis* as a Biomonitor for Cd, Pb and Zn on the Intertidal Zones of Bushehr-Persian Gulf, Iran. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2012, 88(6): 951–955
- [16] Abdallah M A M. Bioaccumulation of heavy metals in mollusca species and assessment of potential risks to human health. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2013, 90(5): 552–557
- [17] Thomas C A, Bendell-Young L I, Thomas C A, et al. Linking the sediment geochemistry of an intertidal region to metal bioavailability in the deposit feeder *Macomabalthica*. *Marine Ecology Progress*, 1998, 173(1): 197–213
- [18] 薛纪渝. 环境中重金属研究文集. 北京: 科学出版社, 1998: 161–165
- [19] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57–61
- [20] 倪嘉缙. 稀土生物无机化学. 北京: 科学出版社, 1995: 1–10
- [21] 郭卫东, 胡明辉, 杨逸萍, 等. 厦门海域鱼体稀土元素的生态化学特征. *海洋与湖沼*, 2003, 34(3): 241–248
- [22] Kulaksız S, Bau M. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: first case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment International*, 2011, 37: 973–979
- [23] 齐宏涛, 汪东风, 杜德红, 等. 稀土在水产养殖业中的应用研究进展. *水产学杂志*, 2003, 16(2): 77–82
- [24] 金姝兰, 黄益宗. 土壤中稀土元素的生态毒性研究进展. *生态毒理学报*, 2014, 9(2): 213–223
- [25] Evans C H. Interesting and useful biochemical properties of lanthanides. *Trends in Biochemical Sciences*, 1983, 8: 445–449
- [26] 孟范平, 付海防, 赵顺顺, 等. 镧(III)离子对菲律宾蛤仔不同组织金属硫蛋白诱导的研究. *中国稀土学报*, 2010, 28(2): 232–235
- [27] Singh P, Rajamani V. REE geochemistry of recent clastic sediments from the Kaveri floodplains, southern India: implication to source area weathering and sedimentary processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(18): 3093–3108
- [28] 魏复盛, 陈静生. 中国土壤环境背景值研究. *环境科学*, 1991, 12(4): 12–19
- [29] 任天详, 伍宗华, 羌荣生. 区域化探异常筛选与查证的方法技术. 北京: 地质出版社, 1998
- [30] 彭安, 朱建国. 稀土元素的环境化学及生态效应. 北京: 中国环境科学出版社, 2003
- [31] Kwon Y T, Lee C W. Ecological risk assessment of sediment in waste water discharging area by means of metal speciation. *Microchemical Journal*, 2001, 70: 255–264
- [32] 弓晓峰, 陈瑶, 尹丽, 等. 鄱阳三江流域沉积物中 Zn、Pb、Cd 的形态分布. *环境科学与技术*, 2008, 31(11): 48–57
- [33] Singh A K, Hansnain S I, Banerjee D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River—a tributary of the lower Ganga, India. *Environmental Geology*, 1999, 39(1): 90–98
- [34] 刘菁钧, 赖子娟, 刘颖. 黄河甘宁蒙段表层沉积物中稀土元素形态和分馏作用研究. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(3): 798–803
- [35] 李晶, 臧淑英, 宋延山, 等. 连环湖阿木塔泡沉积物中重金属形态及其对环境的影响分析. *环境科学与管理*, 2009, 34(1): 37–41
- [36] Singh K P, Mohan D, Singh V K, et al. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments — a tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology*, 2005, 312: 14–27