

泥-水界面微孔曝气对底泥重金属释放潜力的影响

杨长明, 荆亚超, 张 芬, 沈 烁

(同济大学 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用自行研发的泥-水界面精准布氧系统研究了微孔曝气对安徽省合肥市南淝河城市重污染河段底泥重金属形态分布以及释放规律的影响。结果表明, 微孔曝气明显改变了泥-水界面物理化学环境, 增加了上覆水溶解氧(DO)质量分数和 pH 值, 特别是显著提高了表层底泥氧化还原电位(ORP)。泥-水界面微孔曝气处理显著改变了表层底泥重金属形态分布特征, 显著降低了酸提取态重金属质量分数, 而残渣态重金属的质量分数比例均出现不同程度增加。特别是镍(Ni)的形态变化对微孔曝气反应更为敏感, 曝气前后残渣态质量分数比例由 39.5% 上升到 55.0%。与对照组相比, 在试验初期, 泥-水界面微孔曝气处理下底泥间隙水重金属质量分数有所增加, 但随着处理时间延长, 这种增加效应逐渐减弱, 至曝气处理 10 d 以后, 底泥间隙水重金属质量分数较对照组均有明显下降, 尤其 Ni 下降更为明显。泥-水界面微孔曝气导致表层底泥中酸可挥发性硫(AVS)减少, 但并没有促进底泥中重金属的释放。泥-水界面微孔曝气对底泥重金属生物有效性和释放风险的抑制效应主要归功于上覆水和表层底泥 DO 质量分数、pH 和 ORP 等理化环境的改变。

关键词: 城市河道; 重污染; 泥-水界面; 微孔曝气; 重金属释放风险; 酸可挥发性硫化物(AVS)

中图分类号: X552

文献标志码: A

Effects of Fine Bubble Aeration on Sediment-water Interface on Release Potential of Heavy Metals in the Sediment from a Heavily Polluted Urban River

YANG Changming, JING Yachao, ZHANG Fen, SHEN Shuo
(Key Laboratory of Yangtze River Water Environment Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A simulation experiment with precision oxygen distribution system with nanopore was conducted to study the effect of fine bubble aeration on sediment-water interface on species distributions and release potential of heavy metals in the sediment sampled from Nanfei River, a seriously polluted

urban river in Hefei City, Anhui Province. The results showed that the concentration of dissolved oxygen (DO) and pH in the overlying water had been significantly increased with fine bubble aeration treatment on the sediment-water interface, and the oxidation-reduction potential (ORP) of the surface sediment also increased significantly. The fine bubble aeration on sediment-water interface significantly changed the distributions of heavy metal species. The extractable heavy metals such as acid soluble and easily reducible fractions were decreased, while residual fractions increased at different degrees depending on the type of heavy metals through fine bubble aeration. The responses of Ni species were more sensitive to the fine bubble aeration treatment. Percentage of residual fraction increased from 39.5% to 55.0% before and after the fine bubble aeration treatment. As compared with the control, the contents of heavy metals in interstitial water increased during the early stage of aeration period, but the improvement effect declined markedly with prolonged aeration duration. After the fine bubble aeration treatment for 10 d, the interstitial water showed the significantly lower contents of heavy metals relative to the control, especially for Ni. The fine bubble aeration treatment reduced the content of the acid volatile sulfide (AVS), however, which did not necessarily result in the increase in release of heavy metals in the sediment. The above results indicated that the inhibition effects on bioavailability and release of heavy metals from the sediment under fine bubble aeration are mainly attributed to changes in physiochemical environment factors such as DO, pH and ORP on sediment-water interface.

Key words: urban river; heavily polluted; sediment-water interface; fine bubble aeration; release risk of heavy metals; acid volatile sulfide (AVS)

重金属是最严重的环境污染物之一, 其进入环境后难以被降解, 且会通过生物富集和放大作用对生态系统构成直接和间接威胁^[1]。因此, 由重金属引

收稿日期: 2014-03-19

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2011ZX07303-002; 2011ZX07303-001)

第一作者: 杨长明(1973—), 男, 副教授, 理学博士, 主要研究方向为污染土壤和底泥控制理论与修复技术。

E-mail: cmyang@tongji.edu.cn

起的环境污染问题日益受到关注. 人类活动产生的重金属最后绝大多数通过污水排放和地表径流等途径进入到周边水体, 并可通过絮凝或沉淀作用进入底泥^[2]. 同时, 底泥具有源、汇双重作用, 进入底泥中的重金属有可能向水体释放, 从而又回到水体之中, 从而对水环境质量与水生态系统健康构成严重威胁^[3]. 现有研究表明, 重金属主要通过溶解作用、离子交换作用、解吸作用以及氧化还原作用等过程从底泥向上覆水释放^[4], 影响重金属从底泥释放的主要因素包括 pH、离子强度、氧化还原电位(ORP)以及与其他重金属元素的竞争作用^[5-6]. 特别是底泥及泥-水界面的 pH 和 ORP 等环境因子对底泥中重金属元素的释放过程起到关键性作用^[7].

与异位处理技术相比, 污染河道底泥的原位生物修复技术有着成本相对较低同时能减少疏浚带来的环境干扰等优点^[8], 其中曝气法是目前修复受污染水体、控制底泥污染物(如氮、磷等)释放的一个重要手段, 该方法具有传统底泥修复方法无法比拟的优势, 如处理效率高、无需加入新的污染物, 基本不存在二次污染问题^[9-10]. 但是, 传统的曝气主要针对上覆水进行复氧, 通过改变上覆水中的溶解氧(DO)和底泥表面的 ORP 来实现对磷释放的控制, 这种曝气方法很容易由于曝气量控制不当而使得底泥发生再悬浮, 从而增加底泥中污染物释放风险^[11]. 因此, 如何在维持曝气复氧效率的同时尽量降低对底泥的扰动是目前污染水体曝气修复技术应用与推广的一个重要瓶颈.

随着城市化和工业化的迅猛发展, 目前城市河流底泥污染非常严重^[12]. 特别是随着冶金、化工、电镀和印染工业的蓬勃发展, 重金属及其化合物被广泛使用, 致使富含重金属的废弃物日益增多, 从而导致进入城市排污河道底泥中的重金属数量不断增加^[13-14], 并对城市总体水环境与水生态系统健康构成严重威胁^[15]. 目前关于曝气处理对城市河流重污染底泥重金属行为的影响研究还鲜有报道. 本文以受污染严重的合肥市南淝河重污染河段底泥为研究对象, 采用自主研发的泥-水界面精准布气系统研究了微孔纳米曝气对南淝河底泥重金属形态分布以及释放潜力的影响, 以期今后南淝河重金属污染底泥的原位修复提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 模拟试验装置构建

模拟试验装置采用 2 个长、宽、高分别为 1 400 mm, 700 mm 和 1 000 mm 的硬质有机玻璃水箱. 微孔曝气系统采用特质的纳米孔径的曝气盘做成(管外径 1.2 cm, 气泡直径 100~200 μm), 盘内管间距为 5 cm 左右, 曝气盘直径为 500 mm. 采用长橡胶管将曝气盘与接可调节流量的鼓风机相连, 安装定时开关装置对鼓风机进行自动开关控制. 每个装置两侧分别安装 2 个水龙头, 以方便采集上覆水; 同时在靠近底泥表层 2 cm 处安装 2 个间隙水采集装置. 具体试验装置见图 1 所示.

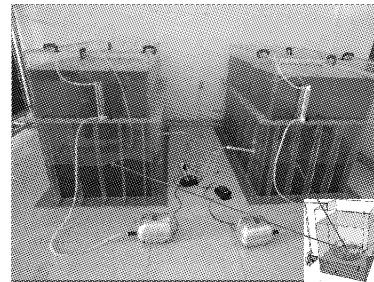


图 1 泥-水界面微孔曝气模拟试验装置

Fig.1 Experimental setup with fine bubble diffuser on the sediment-water interface

1.2 试验方法

试验用底泥采自受重金属污染较为严重的合肥市南淝河城区段沉积物, 泥质主要指标见表 1. 模拟装置上覆水为去离子水, 底泥和上覆水分别充分混匀, 然后向各箱体中分别先装入 30 cm 厚的底泥, 再将上覆水缓缓倒入箱体中, 使水深达到 60 cm. 填装完底泥和去离子水后稳定 10 d, 再开展微孔曝气试验. 采用间歇式方式进行曝气. 曝气时间为每 3 h 中有 1 h 曝气, 1 d 总曝气时间为 8 h, 曝气量为 100 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$. 同时设置无曝气处理作为对照. 整个模拟试验持续 60 d. 试验开始进行后, 每 3 d 取一次上覆水, 每 5 d 采集一次间隙水. 上覆水由分布于装置周围的水龙头直接采集. 间隙水是通过自制的土壤溶液采样器进行, 该采样器由多孔陶瓷头、样品收集管和手持正负气压泵 3 部分组成. 通过气压泵负压作用从

表 1 底泥泥质特征指标

Tab.1 Chemical characteristics of the surface sediment

pH	氧化还原电位/mV	阳离子交换量/ (mmol · kg ⁻¹)	总有机碳质量分数/ (g · kg ⁻¹)	碳酸盐质量 分数/%	重金属质量分数/(mg · kg ⁻¹)			
					Pb	Cu	Ni	Cr
4.43	-53.7	1.67	18.23	0.03	131.40	92.42	87.54	68.91

陶瓷头吸取表层底泥间隙水进入到取样器中. 试验结束后, 对泥-水界面微孔曝气处理与对照装置内表层底泥样品进行采样分析.

上覆水中 pH 值和 DO 质量分数采用多参数水质分析仪测定(HQ30d, 哈希公司); 表层底泥样品 pH 值测定方法为: 称取通过 2 mm 筛孔的底泥 10.00 g 于 100 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 无二氧化碳的去离子水, 用玻璃棒剧烈搅动 1~2 min, 静置 30 min, 用 pH 计测定 pH 值; 底泥 ORP 采用 FJA-5 型氧化还原电位去极化法全自动测定仪原位测定.

间隙水中重金属(Pb, Cu, Ni 和 Cr)质量浓度测定方法为: 样品经消解后, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)(Agilent 720ES)测定不同重金属质量浓度. 底泥中总重金属质量分数测定方法为: 准确称取 0.5 g 通过 100 目筛的底泥样品于聚四氟乙烯消解罐中, 加入 5 mL HNO₃, 将消解罐置于电热板上以 150 °C 加热至液体近干, 再加入 5 mL HNO₃, 5 mL HF 和 3 mL HClO₄, 保持 150 °C 加热消解, 直至固体消失. 将酸蒸至近干, 冷却后用质量分数为 2% HNO₃ 将消解样定容至 25 mL, 离心后取上清液过 0.45 μm 的滤膜, 用 ICP-AES 测定重金属的质量分数. 采用修改后的欧共体标准物质局(European Communities Bureau of Reference, BCR)提出的 3 步提取法^[16]对底泥中重金属不同形态进行提取, 提取后的上清液中重金属质量分数均采用 ICP-AES 进行测定. 最后剩余的残渣中重金属质量分数测定步骤同总重金属质量分数测定方法. 以上分析同时采用空白对照, 每个样品平行测定 3 次.

底泥中酸可挥发性硫化物(AVS)质量分数采用 Hsieh 的“冷扩散法”(cold diffusion method)测定^[17], 该方法操作简单, 可批量处理样品. 具体步骤如下: 取新鲜底泥样品 5 g 迅速置于反应瓶中, 将装有 5 mL 质量分数为 3% 的碱性醋酸锌溶液的 10 mL 试管同时置于其中, 充入高纯氮 30 s 后, 迅速关闭反应装置, 注入稀酸让其在室温下反应 15 h. 随后取出试管, 进行振荡、超声, 使其中溶液成为均匀液体, 用亚甲基兰比色法测定硫的质量分数.

1.3 数据统计与分析

试验数据采用 Excel 2010 和 SPSS19.0 统计软件进行处理, 所有试验数据通过 ANOVA 变异分析程序进行统计分析, 采用邓肯新复检验法(Duncan's New Multiple Range Test)对不同微孔曝气处理效果差异进行统计估计, $P < 0.05$ 的概率水平视为显著.

2 结果与讨论

2.1 微孔曝气对上覆水 pH 值和溶解氧的影响

泥-水界面纳米微孔曝气过程中上覆水 DO 质量浓度和 pH 值的变化过程如图 2 所示. 与无曝气处理(CK)相比, 微孔曝气装置能够有效提高上覆水的 DO 质量浓度. 在本试验进行 15 d 后, 上覆水 DO 质量浓度虽有所下降, 但泥-水界面纳米微孔曝气处理装置上覆水 DO 质量浓度仍可保持在 7~8 mg · L⁻¹ 左右, 而没有曝气的试验装置上覆水 DO 质量浓度在试验初期明显下降, 后期虽有所回升, 但是仍保持在 3 mg · L⁻¹ 以下. 与 DO 质量浓度变化相比较, 上覆水 pH 值在试验期间波动较大(图 2), 因曝气对 CO₂ 的吹脱作用使得在试验初期上覆水 pH 值明显升高, 试验进行仅 5 d, 上覆水 pH 就上升到 7.9, 之后虽随着处理时间增加上覆水 pH 值波动较大, 但仍维持在一个较高的 pH 范围(7.6~7.9); 而无曝气试验装置上覆水 pH 值在试验初期稍有下降, 但之后也有所增加, 并在 7.2~7.4 之间波动. 研究表明, pH 是控制底泥重金属释放的最为关键因素之一, 酸性条件容易加速底泥中重金属的释放过程^[18-19]. 本文供试底泥为偏酸性, 通过微孔曝气, 明显提高泥-水界面的 pH 值, 从而有利于降低底泥重金属的释放风险.

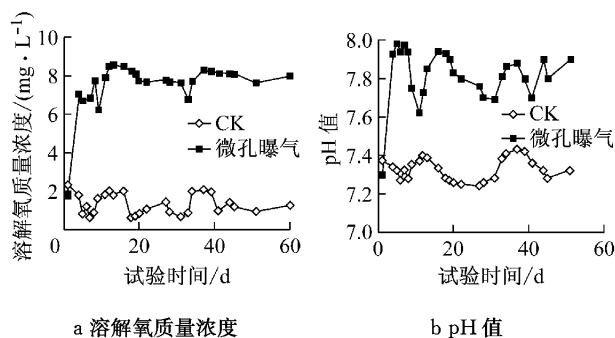


图 2 泥-水界面微孔曝气作用下上覆水溶解氧质量浓度和 pH 值的变化

Fig. 2 Mass concentration of dissolved oxygen and pH value in the overlap water as affected by the fine bubble aeration on sediment-water interface

2.2 泥-水界面微孔曝气对底泥间隙水中重金属质量浓度的影响

泥-水界面微孔曝气处理下底泥间隙水中 4 种不同重金属质量浓度变化如图 3 所示. 在处理前期(0~10 d), 泥-水界面微孔曝气对底泥间隙水中重金属质量浓度有一定的促进作用(图 3), 但是增加幅度

不大,与 CK 组相比,平均增加仅为 6.95%(Pb), 8.67%(Cu), 11.2%(Ni)和 8.12%(Cr). 随着处理时间延长,泥-水界面微孔曝气处理对底泥间隙水中重金属促进效应明显减弱,至处理 25 d 以后,泥-水界面微孔曝气处理底泥间隙水中 4 种重金属的质量浓度均低于 CK 组,并随着处理时间延长,差距逐步扩大(图 3). 在处理后 50 d 时,泥-水界面微孔曝气处理底泥间隙水重金属质量浓度较 CK 组分别下降了 31.5%(Pb), 24.7%(Cu), 51.2%(Ni)和 39.8%(Cr),说明泥-水界面微孔曝气虽在处理前期对底泥重金属释放有一定的促进作用,但是在整个试验阶段,微孔曝气处理对底泥的重金属释放还是以抑制作用为主. 从不同重金属类型比较来看,底泥间隙水中 Ni 的质量浓度变化对泥-水界面微孔曝气处理反应较为敏感,而 Cu 的质量浓度变化相对比较稳定,这可能与不同重金属赋存形态以及溶度积有关^[20].

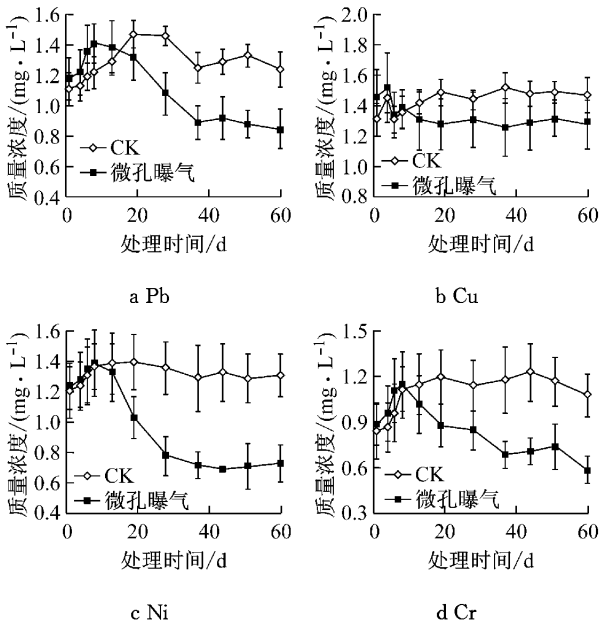


图 3 泥-水界面微孔曝气对间隙水重金属质量浓度动态的影响

Fig.3 Effects of fine bubble aeration on the sediment-water interface on mass concentrations of heavy metal in pore water

2.3 底泥氧化还原电位和酸可挥发性硫化物含量变化

研究表明,底泥重金属释放潜力主要受底泥 ORP 与酸可挥发性硫化物(AVS)含量的影响^[6,21]. 图 4 显示了泥-水界面微孔曝气对底泥 ORP 与 AVS 含量变化的影响过程. 由图 4 可以明显看出,泥-水界面微孔曝气在处理前 10 d 能够迅速、有效提高底泥的 ORP 值,从开始试验的 -243 mV 上升到 -127

mV,较传统的浅水曝气相比较,泥-水界面微孔曝气对底泥的 ORP 控制更为有效. 在模拟试验培养中、后期,底泥 ORP 虽随微孔曝气处理时间变化不甚明显,但是仍保持一个较高的水平(-114~-102 mV).

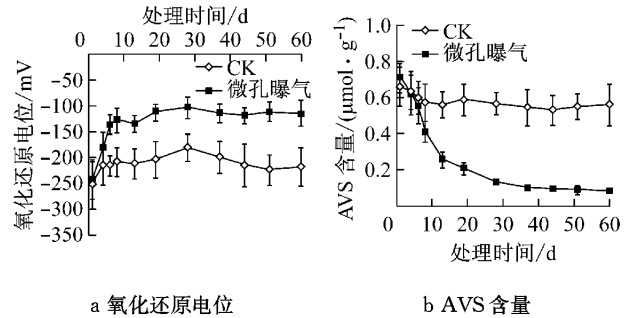


图 4 泥-水界面微孔曝气作用对底泥氧化还原电位和 AVS 含量的影响

Fig.4 Effects of fine bubble aeration on the sediment-water interface on Eh value and molar concentration of AVS in the sediment

供试底泥中 AVS 含量偏低,仅为 $0.67 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. 经过泥-水界面微孔曝气处理后,底泥 AVS 含量出现明显的下降(图 4b),其中在处理前期,其下降最为明显,而在处理后期(40 d 以后),其下降速度明显变缓,并维持在 $0.08 \sim 0.09 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. 而对于无曝气处理,AVS 的含量在培养前期虽有所下降,但变化幅度不大,而且也很快趋于稳定,并保持 $0.55 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右. 有研究表明^[22],曝气导致 AVS 氧化,使得与之相结合的重金属释放出来,从而会增加底泥间隙水中重金属质量浓度. 但是,从目前的研究结果中发现,泥-水界面微孔曝气虽然有效降低了底泥中 AVS 的含量,但并没有出现底泥重金属的释放增加的现象(图 3). 虽然在厌氧条件下底泥中硫化物与重金属结合会导致其释放下降^[22],但是由于微孔曝气处理形成的好氧条件导致了泥-水界面 DO 质量浓度、pH 值和 ORP 等理化环境指标发生改变,促进了重金属无机化合物的形成及其在无机物上的吸附作用^[6],从而有效抑制了底泥中重金属的释放. 由于控制底泥重金属释放的因素非常复杂,相关机理还需要进一步深入研究.

2.4 泥-水界面微孔曝气对底泥中重金属形态分布的影响

底泥中重金属的总量不能完全反映重金属的环境行为和生态效应,重金属的迁移转化规律、生物毒性和生物有效性更大程度上取决于其赋存形态^[23-24]. 重金属的赋存形态与底泥中重金属的毒性

效应和生态风险密切相关^[25]. 对试验结束后的微孔曝气处理与对照的底泥重金属形态分布进行测定、分析, 结果见图 5 所示. 由图 5 可明显看出, 泥-水界面微孔曝气处理对底泥中重金属形态分布特征产生了明显影响. 与 CK 组相比较, 泥-水界面微孔曝气处理明显降低了可氧化态和酸提取态重金属的比例; 可还原态重金属比例除 Cr 出现明显增加外, 其他 3 种重金属略有下降, 但是变化幅度不大; 而残渣态重金属比例增加明显. 以上结果说明, 泥-水界面微孔曝气处理有助于底泥重金属由易释放组分向难释放组分转化, 从而有利于降低因底泥重金属释放带来环境与健康风险.

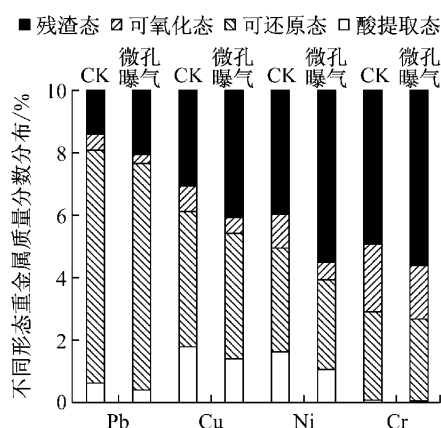


图 5 泥-水界面微孔曝气作用对表层底泥不同形态重金属质量分数分布的影响

Fig.5 Effects of fine bubble aeration on the sediment-water interface on mass fraction distributions of different heavy metal species in the sediment

3 结论

(1) 泥-水界面微孔曝气处理在试验初期促进了间隙水中重金属质量浓度的增加, 但随着处理时间延长, 这种增加效应逐渐减弱, 直至试验中、后期, 泥-水界面微孔曝气处理的底泥间隙水中 Pb, Cu, Ni 和 Cr 等重金属含量较无曝气处理均有明显下降, 表明微孔曝气对底泥中重金属向水体释放总体上起到一定抑制作用.

(2) 泥水界面微孔曝气处理对表层底泥重金属的形态分布产生明显影响. 微孔曝气显著降低了酸提取态重金属质量分数, 而残渣态重金属的质量分数比例均出现不同程度增加, 其中 Ni 形态分布受泥-水界面微孔曝气影响最为明显. 这进一步表明泥-水界面微孔曝气可以明显降低底泥重金属生物有效性和释放风险.

(3) 微孔曝气处理虽明显降低了 AVS 含量, 但是并没有显著增强底泥重金属的释放. 本文中泥-水界面微孔曝气对底泥重金属形态改变及释放作用的影响可能主要归功于微孔曝气过程中导致的上覆水 DO 质量浓度和 pH 值上升, 特别是微孔曝气对泥-水界面底泥的氧化还原电位增加可能是抑制表层底泥重金属向水体释放的主要因素.

参考文献:

- [1] Alonso E, Callejon M, Jimenez J, *et al.* Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants [J]. *Chemosphere*, 2002, 47(7): 765.
- [2] Hosono T, Su C C, Okamura T, *et al.* Historical record of heavy metal pollution deduced by lead isotope ratios in core sediments from the Osaka Bay, Japan [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010, 107(1): 1.
- [3] Archambault V, Usseglio-Polatera P, Garric J, *et al.* Assessing pollution of toxic sediment in streams using bio-ecological traits of benthic macroinvertebrates [J]. *Freshwater Biology*, 2010, 55(7): 1430.
- [4] Prica M, Dalmacija B, Dalmacija M, *et al.* Changes in metal availability during sediment oxidation and the correlation with the immobilization potential [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2010, 73(6): 1370.
- [5] Burton G A. Metal bioavailability and toxicity in sediments [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(9/10): 852.
- [6] De Jonge M, Teuchies J, Meire P, *et al.* The impact of increased oxygen conditions on metal-contaminated sediments, part I: Effects on redox status, sediment geochemistry and metal bioavailability [J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2205.
- [7] Ho H H, Swennen R, Cappuyns V, *et al.* Potential release of selected trace elements (As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) from sediments in Cam River-mouth (Vietnam) under influence of pH and oxidation [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 435: 487.
- [8] Perelo L W. Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3): 81.
- [9] Chen J J, Lu S Y, Zhao Y K, *et al.* Effects of overlying water aeration on phosphorus fractions and alkaline phosphatase activity in surface sediment [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(2): 206.
- [10] 许宽, 刘波, 王国祥, 等. 底泥曝气对城市污染河道内源氮变化过程的影响[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(12): 2935. XU Kuan, LIU Bo, WANG Guoxiang, *et al.* The effect on the variation process of internal nitrogen under aerating to the sediment condition of urban polluted river [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(12): 2935.
- [11] 刘波, 王国祥, 王风贺, 等. 不同曝气方式对城市重污染河道水体氮素迁移与转化的影响 [J]. *环境科学*, 2011, 32(1): 2971.

- LIU Bo, WANG Guoxiang, WANG Fenghe, *et al.* Effect of different aeration ways on migration and transformation of nitrogen in heavily polluted urban river [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(1): 2971.
- [12] Taylor K G, Owens P N. Sediments in urban river basins: A review of sediment - contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities [J]. *Journal of Soils Sediments*, 2009, 9(4): 281.
- [13] 张芬, 杨长明, 潘睿捷. 青山水库表层底泥重金属污染特征及生态风险评价[J]. *同济大学学报: 自然科学版*, 2013, 41(9): 1014.
ZHANG Fen, YANG Changming, PAN Ruijie. Chemical speciation and vertical distribution characteristics of heavy metals in sediment cores from an urban river of Chaohu City, Anhui Province [J]. *Journal of Tongji University: Natural Science*, 2013, 41(9): 1404.
- [14] Rossi L, Nathalie Chèvre N, Fankhauser R. Sediment contamination assessment in urban areas based on total suspended solids [J]. *Water Research*, 2013, 47(1): 339.
- [15] Maceda-Veiga A, Monroy M, Sostoa A. Metal bioaccumulation in the Mediterranean barbel (*Barbus meridionalis*) in a Mediterranean River receiving effluents from urban and industrial wastewater treatment plants [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 76: 93.
- [16] Dunder M S, Altundag H, Eyupoglu V, *et al.* Determination of heavy metals in lower Sakarya river sediments using a BCR-sequential extraction procedure[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(1): 33.
- [17] Chad R, Hammerschmidt G, Allen Burton Jr. Measurements of acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals are irreproducible among laboratories [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(7): 1453.
- [18] 李鹏, 曾光明, 蒋敏, 等. pH值对霞湾港底泥重金属 Zn, Cu 释放的影响[J]. *环境工程学报*, 2010, 11(4): 2425.
LI Peng, ZENG Guangming, JIANG Min, *et al.* Effect of pH on release of heavy metals Zn and Cu in sediment from Xiawan [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 11(4): 2425.
- [19] Moberly J G, Staven A, Sani R K, *et al.* Influence of pH and inorganic phosphate on toxicity of Zinc to *Arthrobacter sp* isolated from heavy-metal-contaminated sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7302.
- [20] Stuart L, Simpson, Daniel Ward, David Strom, *et al.* Oxidation of acid-volatile sulfide in surface sediments increases the release and toxicity of copper to the benthic amphipod *Melita plumulosa* [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(8): 953.
- [21] Zhuang W, Gao X L. Acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in surface sediments of the southwestern coastal Laizhou Bay, Bohai Sea: Concentrations, spatial distributions and the indication of heavy metal pollution status [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 76(1-2): 128.
- [22] Younis A M, El-Zokm G M, Okbah M A. Spatial variation of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in Egyptian Mediterranean Sea lagoon sediments [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(6): 3567.
- [23] Shikazono N, Tatewaki K, Mohiuddin K M, *et al.* Sources, spatial variation, and speciation of heavy metals in sediments of the Tamagawa River in Central Japan [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, 34(1): 13.
- [24] Sakellari A, Karavoltos S, Theodorou D, *et al.* Bioaccumulation of metals (Cd, Cu, Zn) by the marine bivalves *M-galloprovincialis*, *P-radiata*, *V-verrucosa* and *C-chione* in Mediterranean coastal microenvironments: Association with metal bioavailability [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(4): 3383.
- [25] Marchand C, Fernandez J M, Moreton B, *et al.* The partitioning of transitional metals (Fe, Mn, Ni, Cr) in mangrove sediments downstream of a ferrallitized ultramafic watershed (New Caledonia) [J]. *Chemical Geology*, 2012, 300: 70.