

湿地沉积物重金属环境化学行为研究进展^①

刘 庆¹, 谢文军¹, 游俊娥², 赵西梅¹, 陆兆华^{1,3*}

(1 滨州学院, 山东省黄河三角洲生态环境重点实验室, 山东滨州 256603; 2 滨州市国土资源局开发区分局, 山东滨州 256600;
3 中国矿业大学恢复生态研究所, 北京 100083)

摘 要: 湿地沉积物重金属污染是当前环境科学领域的研究热点。本文在简要回顾国内外湿地沉积物中重金属污染研究成果的基础上, 从湿地沉积物重金属来源、形态组成及提取方法、重金属在沉积物-水界面的迁移转化、质量基准以及风险评价等方面综述了当前国内外研究的最新进展, 并提出了该领域未来可能的研究方向。认为针对湿地沉积物重金属向水体释放引起的二次污染问题, 应重点对湿地沉积物重金属的环境化学行为展开深入研究, 在研究方法和研究手段上应注重新技术的开发与应用。

关键词: 环境化学行为; 沉积物; 重金属; 湿地

中图分类号: X142

按照《国际湿地公约》的定义, 湿地是指天然的或人工的、永久的或临时的沼泽地、泥炭地或水域地带, 带有静止或流动的淡水、半咸水或咸水水体, 包括低潮时水深不超过 6 m 的水域。湿地作为水陆过渡带, 有着巨大的环境调节功能和生态效益, 与森林、海洋一起并称为全球三大生态系统, 在维持生物多样性、防洪抗旱、调节气候、降解污染物、美化环境、提供生产生活资料等方面具有其他系统不可替代的作用, 是人类最重要的自然资源与生存环境之一, 被誉为“地球之肾”^[1]。近年来, 随着环境问题的日益突出, 湿地保护与可持续利用已成为各国政府和科学家普遍关注的焦点和热点。

降解污染物与净化水质是湿地最重要的生态功能之一^[2-3]。在大多数情况下, 湿地充当了各类重金属元素储存库的角色^[4]。但当湿地沉积物对重金属的吸附和接纳能力超过其最大负荷时, 沉积物就会转变成环境中重金属的提供者, 导致生态环境的恶化^[5]。目前, 沉积物的内源污染已成为威胁湿地生态系统健康的主要因子^[5]。有研究认为: 地表径流中重金属浓度与土壤重金属积累存在密切的关系, 土壤一旦被重金属污染, 随着时间的推移, 重金属会逐渐转移到水体(地表水或地下水)并扩散污染整个水体^[6]。累积在沉积物中重金属的生物有效性及其可移动性不仅与

重金属浓度有关, 更与其存在的形态和载体对金属的吸附能力有关。因此, 国内外学者不仅对湿地沉积物中的重金属的累积过程与分布特征进行研究, 而且对其沉积环境、生物化学过程给予同样的关注^[7-9]。Soto-Jiménez 等^[10]认为: 沉积物中重金属元素分布和含量特征可以揭示沉积环境的变化与人类活动输入的历史。

1 湿地沉积物中重金属的来源

由于湿地一般发育在地势较低的部位, 承接了由环境变迁以及人类活动所产生的大量污染物, 尤其滨海湿地能够截留部分陆源入海的污染物, 更成为重金属等有毒、难降解污染物的最终归宿场所之一, 被公认为最重要的环境污染物集聚地^[11]。

湿地沉积物中重金属来源可分为自然来源和人为来源两种途径。自然来源是指各种地质、地球化学作用, 如地质构造活动、岩石风化与成土过程等, 重金属的自然来源形成了它们在某区域的自然丰度, 即环境背景值。人为来源则主要包括工业生产污染、交通污染、生活垃圾以及农业生产过程中含重金属的化肥、有机肥、城市废弃物和农药的不合理施用以及污水灌溉所产生的面源污染等, 这些污染物中的重金属通过地表径流以及大气沉降而进入沉积物, 最终导致

基金项目: 山东省高等学校科研发展计划项目(J10LC62)、山东省自然科学基金项目(ZR2011DQ018)和滨州学院重大招标课题项目(2010ZDL03)资助。

* 通讯作者(Lu-zhh@263.net)

作者简介: 刘庆(1972—), 男, 山东菏泽人, 博士, 主要从事土地利用与土壤生态方面的研究。E-mail: qy7271@163.com

湿地沉积物中重金属的累积。另外,重金属在沉积物中累积不仅受污染物来源的控制,还受到湿地环境条件及沉积物理化特性的影响^[10-11]。一般认为,沉积物有机质含量、机械组成、氧化还原条件、营养盐离子组成以及植被覆盖等因素都会对重金属的累积造成影响^[12-13]。

2 湿地沉积物中重金属的化学形态

沉积物中化学物质的毒性与生物有效性具有密切的联系^[14],对重金属来说,虽然对其总量的分析可提供沉积物受污染的状况,但只有可被生物吸收和利用的形态才有可能对生物产生潜在的毒性;另一方面,沉积物中重金属向其外部水体的输出也与其在沉积物中的形态及其化学行为密切相关。但需要强调的是:沉积物中重金属的生物有效性取决于它在沉积物中的赋存形态,而沉积物中重金属的形态组成又是一个动态平衡的过程,其平衡受各种环境条件的影响^[15]。

2.1 沉积物中重金属的形态组成与影响因素

沉积物中重金属在环境条件变化影响下,不断地发生着时空的迁移和价态、形态的转化。这一过程可归纳为 4 个主要物理化学作用过程,即:溶解-沉淀作用、离子交换与吸附作用、络合-离解作用、氧化还原作用^[16],这些过程常见的影响因子有:温度、pH、氧化还原电位(Eh)、粒度、含盐量、有机质含量等。此外,植物根系分泌物以及微生物活动等,都影响着重金属在沉积物中的存在形态和分布^[17]。

由于温度的改变会引起沉积物 pH、Eh 的变化,而沉积物 pH、Eh 的变化又会引起沉积物中重金属结合形态的变化。研究表明:铁锰氧化物结合态和有机结合态重金属在表层沉积物中的含量秋季明显高于夏季,其原因就是因为秋季温度降低,整个表层沉积物处于较强的酸性氧化环境中,酸性环境导致碳酸盐结合态重金属大量分解而铁锰氧化物结合态重金属大量增加^[18-19]。

pH 主要是通过影响沉积物对重金属的吸附-解吸能力影响重金属的形态分布。随着 pH 降低,沉积物中交换态重金属离子的浓度明显增加;相反,交换态、水溶态含量则减少,有机结合态含量增加^[20-21]。可见,随 pH 的变化,最终会导致沉积物中重金属形态的再分配。

沉积物的氧化-还原条件对重金属形态分布的影响是通过氧化还原电位(Eh)来体现的。Eh 的高低直接影响着 Fe、Mn、S 等元素的价态及有机质的分解。

氧化条件下,有机结合态重金属更容易转化为生物可利用的水溶态、可交换态或溶解络合态而释放到间隙水中^[22];而在还原条件下,则易形成难溶的重金属化合物。一些研究认为:在还原型沉积物中,重金属元素的生物有效性受酸可挥发性硫化物(AVS)的影响较大^[23]。

粒度对重金属形态的影响主要是较小的沉积物颗粒有较大的表面能,因而具有较大的吸附能力;另外,较细的沉积物颗粒中一般具有较高的有机质含量,也是造成沉积物有机质结合态与残渣态所占的比例较高的原因^[24]。

沉积物含盐量对不同重金属形态的影响并不一致。已有的研究表明:含盐量对 Cd 的影响最为显著,水体含盐量增加能极显著增加沉积物中 Cd 的释放量,对 Hg、Pb、Zn 也存在一定的影响,但是对 Cr、Fe 和 Mn 的影响并不明显^[25]。

总有机碳(TOC)的含量与重金属在水环境中的行为存在密切关系,Seidemann^[26]发现城市河口沉积物的重金属污染程度与沉积物的 TOC 含量呈显著正相关。另有研究表明,沉积物中的总有机碳含量与 BCR 连续提取法中所获取的有机物及硫化物结合态重金属呈显著的正相关关系^[27]。因此,沉积物中总有机碳含量的增加可能会使有机物及硫化物结合态重金属含量增加。

最近的一些研究表明:水体沉积物中的硫化物也是影响重金属形态转化的主要因子之一,其中部分可以与弱酸(如稀释的盐酸)反应而挥发,称为酸可挥发性硫(AVS)^[23,28]。一些学者认为,在还原条件下,沉积物中的 S^{2-} 可以与孔隙水中许多二价重金属离子结合形成难溶的金属硫化物,从而将重金属离子束缚在沉积物中,对还原态沉积物与间隙水之间的重金属再分配起着决定作用。如果沉积物中含有大量的 S^{2-} ,就可通过沉积作用使重金属从孔隙水进入沉积物从而在沉积物中累积^[29-30]。研究表明,在海湾和近海呈还原性的沉积物中,硫化物是控制 Cd、Cu 含量的主要因子^[31]。

2.2 沉积物中重金属的提取

在实际工作中,通常采用化学提取法提取沉积物中不同形态的重金属,常用的有单一提取法和连续提取法两种。

2.2.1 单一提取法 由于单一提取法所提取重金属的量与植物吸收量具有较好的相关关系,因此常用于重金属有效态的测定^[32-33]。单一提取法中常用的提取剂主要有稀酸溶液、螯合剂、中性盐溶液和缓冲溶

液等 4 大类^[34]。由于各提取剂的提取机制及适用范围不同,各种提取剂对重金属的提取率也不相同。目前使用最为广泛的单一提取法是稀酸提取^[34],常用的稀酸提取剂有稀硝酸、稀盐酸、醋酸等,但酸提取剂提取的重金属形态并不代表着植物能吸收利用的重金属形态。在碱性或石灰性土壤或沉积物上,一般常用螯合剂作提取剂来提取沉积物中可被植物直接吸收和利用部分的重金属元素。常用的螯合剂有 EDTA 和 DTPA 两种。中性盐对重金属的提取结果也能较好地反映沉积物中重金属的生物可利用性,常用的中性盐提取剂有 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 等。由于沉积物体系本身的酸度,缓冲试剂的提取结果可提高测定的可靠性^[35]。总体上,单一提取法在初步判别元素来源和形态时已有较广泛的应用,有不少研究者对比了不同提取剂提取的重金属与作物吸收的相关性^[32,35-37]。目前,利用单一提取剂对不同区域土壤或沉积物中重金属生物有效形态的提取,已有许多成熟的方法且被广泛采用。

2.2.2 连续提取法 与单一提取法不同,连续提取法是采用一系列提取能力逐渐增强的提取剂,模拟不同的环境条件,逐级提取土壤和沉积物中和固相组分结合的重金属元素的方法。由于连续提取方法对土壤或沉积物中重金属元素的化学形态进行了有效的区分,因此可以帮助人们了解它们在土壤或沉积物中的富集、迁移和转化的过程及其在植物营养和环境化学上的意义^[34,36]。目前,在土壤科学和地球化学领域应用较多的是加拿大学者 Tessier 等人于 1979 年提出的 Tessier 形态分析法,根据其操作过程和重金属的结合组分把重金属在沉积物(土壤)中的存在状态定义为:可交换态、碳酸盐结合态、铁\锰氧化物结合态、有机质及硫化物结合态和残渣态 5 种。该方法经过较长时间的研究和严格测试,被广泛应用于土壤和沉积物重金属的形态分析^[37-39]。但是,该方法在应用过程中,因没有标准物质对整个实验过程进行质量控制,最终导致不同学者所获得的数据难以进行比较^[40]。

随后,欧共体物质标准局(community bureau of reference, BCR)众多学者研究了 Tessier 法和其他研究工作中的研究意见后,于 1987 年提出并建立了一套三步连续提取法(简称 BCR 法),详细规定了提取剂、试验条件及标准参照物(CRM 601),以提高研究结果的可比性^[41]。该方法的重现性好、准确度高,

非常适用于沉积物重金属形态的分析,目前得到广泛的应用。1999 年, Rauret 等^[42]又对 BCR 法进行了改进,改进的 BCR 法把重金属赋存形态分成 4 种:可交换态及碳酸盐结合态、铁\锰氧化物结合态、有机质及硫化物结合态和残渣态,并根据改进的方案研制了质量控制参考标准样,但其仍然存在流程长、耗时多、元素再分配不足等问题。经过国际上不同实验室多次的对比实验和改进,目前,BCR 方法日益成熟和完善,加之步骤相对较少,各形态之间的边界区分清晰,重现性较好,已成为一个较为成熟和稳定的重金属提取方法,被多个国家的研究人员采用^[43-46]。

为了规范和推动国内相关领域的发展,中国地质调查局以 BCR 法为基础,结合中国生态地球化学调查的需求和特点,制定了生态地球化学评价样品分析和外部检查质量控制办法(中国地质调查局 DD2004-XX)以及地质调查技术标准—生态地球化学评价样品分析技术要求(DD2005-03),该技术要求把土壤或沉积物中重金属元素分为 7 种形态,即:以水为提取剂提取水溶态;以氯化镁为提取剂提取离子交换态;以醋酸-醋酸钠为提取剂提取碳酸盐结合态;以焦磷酸钠为提取剂提取弱有机(腐殖酸)结合态;以盐酸羟胺为提取剂提取铁锰结合态;以过氧化氢为提取剂提取强有机结合态;以氢氟酸提取残渣态。同时,还明确了样品的制备、质量要求以及质量控制办法等实验室操作要求。该方法具有简便、快捷、成本低、提取完全的优点,为规范国内研究者对沉积物中重金属污染物的形态分析提供了一个统一的标准,目前在国内沉积物地球化学研究中得以广泛的应用。

3 重金属在湿地沉积物-水界面的迁移

3.1 影响重金属在沉积物-水界面迁移的因素

沉积物-水界面的地球化学循环是一种包含生物作用的物理、化学过程,通常发生在沉积物表层 15 cm 与上覆水体之间。有效控制重金属在沉积物-水界面的迁移是控制水体产生二次污染的关键因素。从环境地球化学的角度来看,有几个关键因素必须考虑:①竞争吸附对重金属释放的影响;②沉积物中重金属释放的酸度效应;③氧化还原条件对重金属释放的影响;④重金属释放的温度效应;⑤有机络合剂对沉积物中重金属释放的影响^[47]。

中国地质调查局. 生态地球化学评价样品分析外部检查质量控制办法(试行)(DD2004-XX). 中国地质调查局, 2004

中国地质调查局. 地质调查技术标准—生态地球化学评价样品分析技术要求(DD2005-03). 中国地质调查局, 2005

随着对重金属在沉积物-水界面环境化学研究的逐步深入,有关重金属元素迁移转化的动力学过程的研究日益受到重视^[48]。由于沉积物-水界面重金属的扩散速率(通量)与间隙水和上覆水中重金属的浓度梯度有直接的关系,因此常采用对沉积物-水界面重金属的扩散速率进行测定的方法来判定沉积物中重金属向水体迁移的可能性。

3.2 重金属在湿地沉积物-水界面迁移的模拟

研究重金属在沉积物-水界面扩散应用最多的方法是间隙水扩散模型法^[49],该方法采用传统的离心方法获得间隙水,但从现场采样至实验室离心获取孔隙水所需时间较长,且垂向分层中控制精度通常较低(约 2 cm),近表层的上覆水也难以采集,因此,该方法不易获得沉积物-水界面上覆水和孔隙水的平滑过渡浓度梯度曲线,一定程度上影响了借助 Fick 定律对界面释放速率的计算结果。

原位渗析膜采样器(Peeper)法是近些年从国外新引入的一种孔隙水采集法^[50],与传统离心法比较,该方法属于原位被动采样,能够获得原位条件下间隙水与上覆水中重金属浓度及环境参数的变化数据。与间隙水扩散模型法相比,该方法采样精度可达 1 cm,但需要较长时间进行平衡,且在沉积物-水界面位置的准确判定上存在一定难度,从而降低了重金属界面扩散速率计算结果的准确性,因此其应用并不十分广泛^[51]。

间隙水连续采集模拟装置“SOFIE”的研制成功,使得间隙水及界面上覆水垂向采样获得了更高的分辨率(0.5 cm),并且能够直观地确定沉积物-水界面的位置,尤其该模拟装置经改装设计后,可与重力采样器结合使用,能够把无扰动采集的柱状沉积物(上覆水)直接用于室内模拟,保证沉积物-水界面水化学参数的原位性,已较好地应用于沉积物-水界面重金属等污染物生物地球化学过程的室内模拟研究^[52]。

近年来,薄膜扩散平衡技术(DET)和薄膜扩散梯度技术(DGT)两种原位采样技术在研究重金属在沉积物-水界面扩散的研究得以应用,DET 技术与渗析膜采样技术相似,原位采集原理都是利用采样介质与水体之间的物质交换,达到扩散平衡来实现采样的目的^[53]。它与透析装置法的区别是采样介质不同,透析装置法采用去离子水或电解质溶液为采样介质,而 DET 技术采用水凝胶(含水量 95%)为采样介质^[54]。与透析装置法相比较而言,利用 DET 方法类似于渗析方法测定孔隙水中金属浓度,但相对于渗析技术,该方法达到平衡所需的时间更短,空间分辨率可达到

1 mm。但其缺点是上覆水重金属含量水平随沉积物重金属的释放或吸附的进行会逐渐增大或者降低而不能保持恒定^[53]。

薄膜扩散梯度技术(DGT)是最近十几年来发展起来的在沉积物、水以及沉积物-水界面等环境中原位测量重金属及营养盐等有效态或生物可给性的新方法^[54],同样适用于重金属从固相到液相释放速率常数的研究^[55-56]。由于 DGT 在装置体系中设置了一个吸收重金属的汇来模拟生物吸收过程,从而克服了 DET 技术中上覆水重金属含量水平不能保持恒定的缺点^[57]。相对于其他原位被动采样技术,DGT 技术具有自身独特的优势^[54]:①DGT 技术具有选择性;②其采样技术属于动力学采样技术而非平衡采样技术;③可以提供被监测物质有效态含量在监测期间的平均浓度;④可以测量超痕量的被监测物质有效态。

4 湿地沉积物重金属质量基准

4.1 质量基准的概念及研究缘起

质量基准(又称环境基准或环境质量基准),是指环境中污染物对特定保护对象(人或其他生物)不产生不良或有害影响的最大剂量或浓度,或者超过这个剂量或浓度就对特定保护对象产生不良或有害的效应。或者说,是指当大气、水体、土壤和沉积物等环境介质中某一有害物质的含量为一阈值时,人或生物生活在其中不会发生不良的或有害的影响;或者超过这个阈值,就对人或生物产生不良或有害的效应^[58]。沉积物质量基准是水质基准的主要组成部分,是评价沉积物污染及其生态风险的基础和理论依据^[59]。目前,国际社会已经将环境质量基准的研究和环境质量标准的制定作为反映一个国家环境科学研究水平的主要标志之一^[60-61]。

沉积物中重金属质量基准的提出起源于水质基准的研究。国内外在对水质进行评价和管理的过程中,逐渐认识到水体沉积物对水质的重要影响,因而决定建立与水质基准相应的水体沉积物的质量基准,包括重金属质量基准和有机物质量基准^[62],但是对沉积物质量基准的研究直到 20 世纪 80 年代中后期才开始取得有意义的进展^[63],并先后提出了多种水体沉积物质量基准。由于沉积物中污染物化学行为和生物效应的复杂性,加上各国在基准建立方法等方面的不同,每一种方法在适用范围上都存在着局限性,最终导致各国所制定的质量基准间也存在很大差异,因此,目前仍没有适合于不同地区与不同环境条件下的沉积物质量基准建立的方法^[64]。

4.2 沉积物质量基准建立的方法

沉积物重金属质量基准的研究方法主要有生物效应数据库法和相平衡分配法等。生物效应数据库法是目前国际上被广泛接受的制定水体沉积物重金属质量基准的方法^[65-66]。该方法通过整理和分析大量的水体沉积物重金属含量及其生物效应数据,以确定沉积物中引起生物毒性与其他负面生物效应的重金属浓度阈值。围绕沉积物污染的生物效应问题,美国和加拿大进行了多种沉积物毒性实验以及观测调查,取得了大量数据^[67]。王立新和陈静生^[63]以渤海锦州湾海洋沉积物为例,应用生物效应数据库法建立了渤海锦州湾沉积物重金属(Cu、Zn、Pb、Hg)质量基准,从方法学角度对生物效应数据库建立沉积物重金属质量基准进行了初步的尝试性探讨。相平衡分配法也是目前应用较广的沉积物质量基准建立方法之一,由美国环保局(USEPA)1985 年提出,先后在北美的许多地区、荷兰、英国以及澳大利亚和新西兰等地得到应用^[68]。该方法充分利用了大量生物毒性毒理试验所得的水质基准值(C_{WQC}),将所包含的上覆水中污染物生物有效性的信息直接引入沉积物质量基准,因此,该方法同样适用于沉积物重金属质量基准($C_{SQC}/Metal$)的确定。邓保乐等^[69]以太湖、辽河的表层沉积物为研究对象,运用相平衡分配法(EqP)初步探讨了两流域沉积物中 4 种重金属(Cu、Zn、Pb、Cd)的沉积物质量基准(C_{SQC})推荐值。另外,表观效应阈值法作为一种沉积物环境质量评价的手段,在应用过程中需要对沉积物样品进行化学分析和生物效应进行测定,随着对环境中污染物浓度和生物效应数据的积累,该方法逐渐被用于沉积物质量基准的研究^[67]。在我国,关于环境质量基准的研究,早在 20 世纪 90 年代初,就提出了采用作物生态效应法、土壤环境背景值法以及食品卫生基准反推法开展土壤质量基准的赋值研究^[70],但不可否认的是,我国在环境质量基准方面的研究与世界发达国家还存在很大的差距。

5 湿地沉积物中重金属污染的风险评价

5.1 风险评价的概念及分类

重金属污染风险评价可理解为对重金属污染发生的机率进行评价的过程。依据评价受体不同,风险评价又被划分为健康风险评价和生态风险评价。其中前者的评价受体为人,评价对象为化学因子;后者的评价受体是生态系统或生态系统组分,评价的对象可以是化学、物理因子,也可以是生物因子。目前针对湿地沉积物重金属污染的风险评价研究多集中于生

态风险的评价。

5.2 湿地沉积物重金属污染风险评价的方法

沉积物重金属污染生态风险评价常用的方法有:内梅罗指数法^[71]、地质累积指数法^[72]、潜在生态风险指数法^[73]、生物效应浓度法^[74]以及基于重金属形态分析的评价方法^[75]等。其中内梅罗指数法和地质累积指数法评价的思路是依据环境质量基准和元素的地球化学背景值,通过一系列的计算得到一个评价指数,然后根据评价指数与评价标准的对比判别风险的大小。该方法的优点是评价方法简单和易于操作,但由于评价指数计算时的参考标准不易获取,评价过程中不同研究人员的评价标准并不一致,所以这两种评价方法所得出的评价结果的可信度以及可比性都不高。潜在生态风险指数法、生物效应浓度法以及基于重金属形态分析的评价方法,其评价思路都是基于重金属污染物对生物体的毒性效应来展开,其中,潜在生态风险指数法由瑞典化学家 Hakanson 最先提出,是沉积物质量评价中最常用的方法之一。该方法自引入我国以来,便得到广泛的应用,但最突出的问题是,评价中的毒性效应参数大多直接引用国外的参数值,没有针对我国的实际情况进行修正。因此,评价的结果具有一定的偏差。生物效应浓度法又称为基于沉积物质量基准(sediment quality guidelines, SQG)的风险评价方法,该方法将各重金属的浓度与相应的生物毒性效应范围低值(effects range low, ERL)或效应范围中值(effects range median, ERM)比较,若其结果高于 ERM,表明沉积物受到严重污染,不利生物毒性效应将频繁发生;介于 ERL 与 ERM 之间,表明重金属对生物毒性效应偶尔发生;若低于 ERL 值,表明沉积物未污染或轻度污染,基本无生物毒性效应^[76-77]。由于我国尚未建立自己的沉积物质量基准,该方法在我国应用时,仍然需要参考国外(主要是美国)的一些质量基准,因此,该方法在我国的应用受到一定的限制^[78]。基于形态分析的评价方法与其他评价方法最大的区别是在计算重金属生态风险时考虑了其生物有效性,将重金属元素在沉积物中的迁移系数(mobility factor, MF)作为计算的参数进行生态风险值的计算,迁移系数用连续提取法获得的交换态和碳酸盐结合态重金属元素占重金属总量的百分数表示^[73,79-80]。近些年来,在水体沉积物重金属污染物生物有效性评价的研究中,一些学者提出用“酸可挥发性硫化物(AVS)”与“同步可提取重金属(SEM)”比例来指示沉积物重金属生物有效性,即:当 $SEM/AVS > 1$,会产生毒性效应; $SEM/AVS < 1$,一

般不会产生毒性效应^[81-82]。但 Long 等^[77]和 Hare 等^[83]认为, 仅用 SEM/AVS 评估沉积物是否具有毒性过于简单化, 在金属和 AVS 含量同时很低时, 虽然会出现 SEM/AVS>1, 但不会产生毒性; 同时, AVS 不一定都能与金属结合, SEM/AVS<1 时, 同样有可能产生毒性, 从而造成对沉积物毒性的低估。

6 结语

虽然湿地沉积物重金属污染问题已引起广大环境工作者的重视, 但对于沉积物重金属污染的研究大多仍集中在其总量特征、空间分布、形态组成、来源分析及生物有效性等方面。对于湿地沉积物重金属的动态变化过程研究较少, 且大多数研究集中在室内模拟阶段, 缺乏实地测定的数据。湿地沉积物重金属污染的风险评价方面工作虽然早有开展, 但至今尚无统一的评价方法与评价标准。因此, 针对湿地沉积物所特有的重金属向水体释放引起的二次污染问题, 应重点对湿地沉积物重金属的环境行为展开深入研究, 如重金属在沉积物中的形态组成及其影响因素、重金属在沉积物-水界面的迁移转化过程及其机理、湿地沉积物重金属的污染评价以及湿地沉积物重金属质量基准等。另外, 在研究方法和研究手段上, 应注重新技术的开发与应用, 如近年来广泛使用的同位素示踪定年技术、高分辨率沉积物采样技术以及多学科交叉综合研究等。

参考文献:

- [1] Barbier EB, Acreman M, Knowler D. Economic Valuation of Wetlands: A Guide for Policy Makers and Planners[M]. Gland, Switzerland: Ramsar Convention Bureau, 1997
- [2] Verhoeven JTA, Arheimer B, Yin CQ, Hefting MM. Regional and global concerns over wetlands and water quality[J]. Trends in Ecology & Evolution, 2006, 21(2): 96-103
- [3] Zedler JB, Kercher S. Wetland resources: Status, trends, ecosystem services and restorability[J]. Annual Review of Environment and Resources, 2005, 30(1): 39-74
- [4] Williams TP, Bubb JM, Lester JN. Metal accumulation within salt marsh environments: A review[J]. Marine Pollution Bulletin, 1994, 28(5): 277-290
- [5] Lau SSS, Chu LM. The significance of sediment contamination in a coastal wetland, Hong Kong, China[J]. Water Research, 2000, 34(2): 379-386
- [6] Song XQ, Lei HY, Yu GW, Bai T, Yu Q, Li Z. Evaluation of heavy metal pollution and release from sediment in a heavily polluted tidal river[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(11): 2 258-2 268
- [7] 马宏瑞, 张茜, 季俊峰, 吴昀昭. 长江南京段近岸沉积物中重金属富集特征与形态分析[J]. 生态环境学报, 2009, 18(6): 2 061-2 065
- [8] 王爱军, 叶翔, 李团结, 黄财宾. 近百年来珠江口淇澳岛滨海湿地沉积物重金属累积及生态危害评价[J]. 环境科学, 2011, 32(5): 1 306-1 414
- [9] 何文姗. 长江河口湿地生态系统中重金属流的生物过程研究(博士学位论文)[D]. 上海: 华东师范大学, 1999
- [10] Soto-Jiménez MF, Páez -Osuna F, Ruiz-fernandez AC. Geochemical evidences of the anthropogenic alteration of trace metal composition of the sediments of Chiricahueto marsh(SE Gulf of California)[J]. Environmental Pollution, 2003, 125(3): 423-432
- [11] Forstner U, Wittmann GTW. Metal Pollution in the Aquatic Environment[M]. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag 1983
- [12] Ge Y, Hendershot W. Modeling sorption of Cd, Hg and Pb in soils by the NICA-Donnan model[J]. Soil & Sediment Contamination, 2005, 14: 53-69
- [13] Yu RL, Yuan X, Zhao YH, Hu GR, Tu XL. Heavy metal pollution in intertidal sediments from Quanzhou Bay, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(6): 664-669
- [14] 陈怀满. 土壤-植物系统的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1994
- [15] Chojnacka K, Chojnacki A, Górecka H, Górecki H. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. Science of the Total Environment, 2006, 337(1/3): 175-182
- [16] 左玉辉. 环境学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003
- [17] 朱鸣鹤, 张效龙, 黄绍棠, 方飙雄, 蒋艳敏, 丁德文, 陈捷. 海三棱藨草(*Scirpus mariqueter*)根际沉积物中重金属生物有效性的影响因素[J]. 海洋与湖沼, 2009, 40(3): 373-379
- [18] Wu QT, Morel JL, Guckert A. Effects of pH, moisture, organic matter and cadmium content on cadmium diffusion coefficient[J]. Pedsphere, 1994, 4(2): 97-103
- [19] 毕春娟. 潮滩植物根际重金属的时空分布规律及其生物有效性研究(硕士学位论文)[D]. 上海: 华东师范大学, 2001
- [20] 刘景春. 福建红树林湿地沉积物重金属的环境地球化学研究(博士学位论文)[D]. 厦门: 厦门大学, 2006
- [21] Iretskaya SN, Chien SH. Comparison of cadmium uptake by five different food crops grown on three soils of varying pH[J]. Communication Soil Science and Plant Analysis, 1999, 30(3/4): 441-448
- [22] 刘清, 王子健, 汤红霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 91-94
- [23] Ditoro DM, Hony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Hicks MB, Mayr SM, Redmond MS. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide[J]. Environmental Toxicity Ecology and Chemistry, 1990, 9(12): 1 487-1 502
- [24] Murray KS, Douglas C, Mark L, Thomas JC. Particle size

- and chemical control of heavy metals in bed sediment from the Rouge River, southeast Michigan[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(7): 987–992
- [25] 王焕校. 污染生态学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000
- [26] Seidemann DE. Metal pollution in sediment of Jamaica Bay, New York, USA—An urban estuary[J]. Environment, 1991, 15(1): 73–81
- [27] 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
- [28] Pesch CE, Hansen DJ, Boothman WS, Berry WJ, Mahony JD. The role of acid-volatile sulfide and interstitial water metal concentrations in determining bioavailability of cadmium and nickel from contaminated sediments to the marine polychaete *Neanthes arenaceodentata*[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1995, 14(1): 129–141
- [29] Di Toro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Carlson AR, Ankley GT. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments[J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26(1): 96–101
- [30] 方涛, 刘剑彤, 张晓华. 河湖沉积物中酸挥发性硫化物对重金属吸附及释放的影响[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 324–328
- [31] 刘景春, 严重玲, 胡俊. 水体沉积物中酸可挥发性硫化物(AVS)研究进展[J]. 生态学报, 2004, 24(4): 812–818
- [32] Gupta AK, Sinha S. Chemical fractionation and heavy metal accumulation in the plant of *Sesamum indicum* L. var. T55 grown on soil amended with tannery sludge: Selection of single extractants[J]. Chemosphere, 2006, 64(1): 161–173
- [33] Ure AM. Single extraction schemes for soil analysis and related applications[J]. The Science of the Total Environment, 1996, 178(1/3): 3–10
- [34] 冯素萍, 鞠莉, 沈永, 裴娜, 李鑫, 祝培明, 王伟. 沉积物中重金属形态分析方法研究进展[J]. 化学分析计量, 2006, 15(4): 72–74
- [35] 于瑞莲. 泉州湾潮间带沉积物中重金属元素的环境地球化学研究(博士学位论文)[D]. 长春: 东北师范大学, 2009
- [36] Liu YG, Wang XH, Zeng GM, Li X, Zhou CH, Fan T, Li YL, Yuan XZ. Redistribution of Pb, Zn and Cu fractions in tailing soils treated with different extractants[J]. Pedosphere, 2006, 16(3): 312–318
- [37] 魏孝荣, 郝明德, 邵明安. 黄土高原旱地连续施用锰肥的土壤效应研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(5): 800–807
- [38] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844–850
- [39] 邵孝侯, 邢光熹. 连续提取法区分土壤重金属元素形态的研究及其应用[J]. 土壤学进展, 1994, 22(3): 40–46
- [40] 于瑞莲, 胡恭任. 泉州湾沉积物重金属形态特征及生态风险[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2008, 29(3): 419–423
- [41] Davidson CM, Duncan AL, Littlejohn D, Ure AM, Garden LM. A critical evaluation of the three stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially contaminated land[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 363(1): 45–55
- [42] Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, Quevauviller P. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1(1): 57–61
- [43] Davidson CM, Hursthouse AS, Tognarelli DM, Ure AM, Urquhart GJ. Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction procedure protocol for soil and sediment[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 508(2): 193–199
- [44] Adamo P, Arienzo M, Imperato M, Naimo D, Nardi G, Stanzione D. Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port[J]. Chemosphere, 2005, 61(6): 800–809
- [45] Cuong DT, Obbard JP. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure[J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(8): 1335–1346
- [46] 刘恩峰, 沈吉, 朱育新. 重金属元素 BCR 提取法及在太湖沉积物研究中的应用[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 57–60
- [47] 姚志刚, 鲍征宇, 高璞. 湖泊沉积物中重金属的环境地球化学[J]. 地质通报, 2005, 24(10/11): 997–1001
- [48] Sparks DL. New frontiers in elucidating the kinetics and mechanisms of metal and oxyanion sorption at the soil mineral /water interface[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2000, 163: 563–570
- [49] 刘恩峰, 沈吉, 王建军, 袁和忠. 南四湖表层沉积物重金属的赋存形态及底部界面扩散通量的估算[J]. 环境化学, 2010, 29(5): 870–874
- [50] Peter RT, Graeme EB, Simon CA. Porewater sampling with sediment Peepers[J]. Trends in Analytical Chemistry, 1995, 14(6): 250–256
- [51] 李宝, 丁士明, 范成新, 白秀玲, 尹洪斌. 滇池福保湾沉积物-水界面微量重金属扩散通量估算[J]. 环境化学, 2008, 27(6): 800–804
- [52] Vink JPM. Measurement of heavy metal speciation over redox gradients in natural water-sediment interfaces and implications for uptake by benthic organisms[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(23): 130–138
- [53] 范英宏, 林春野, 何孟常, 周豫湘, 杨志峰. 利用 DGT 高分辨率研究沉积物孔隙水中重金属的浓度和释放通量[J]. 环境科学, 2007, 28(12): 2750–2757
- [54] 范洪涛, 隋殿鹏, 陈宏, 董佳, 臧淑艳, 孙挺. 原位被动

- 采样技术[J]. 化学进展, 2010, 22(8): 1 672–1 678
- [55] Ernstberger H, Davison W, Zhang H, Tye A, Young S. Measurement and dynamic modeling of trace metal mobilisation in soils using DGT and DIFS[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(3): 349–354
- [56] Ernstberger H, Zhang H, Tye A, Davison W. Desorption kinetics of Cd, Zn and Ni measured in soils by DGT[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(6): 1 591–1 597
- [57] 范英宏, 高亮, 赵国堂, 刘永娟. 沉积物中重金属铅的释放动力学模拟[J]. 环境科学学报, 2010, 30(3): 587–592
- [58] 周启星. 环境基准研究与环境标准制定进展及展望[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(1): 1–8
- [59] Chapman PM. Sediment quality criteria from the sediment quality triad: An example[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1986, 5(11): 957–964
- [60] Wood G. Thresholds and criteria for evaluating and communicating impact significance in environmental statements: “See no evil, hear no evil, speak no evil” [J]. Environmental Impact Assessment Review, 2008, 28(1): 22–38
- [61] Bhattacharya RN, Pal R. Environmental standards as strategic outcomes: A simple model[J]. Resource and Energy Economics, 2010, 32(3): 408–420
- [62] Ankley GT, DiToro DM, Hansen DJ, Berry WJ. Assessment the ecological risk of metals in sediments[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, 15(12): 2 053–2 055
- [63] 王立新, 陈静生. 建立水体沉积物重金属质量基准的方法研究进展[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2003, 34(4): 472–477
- [64] Landrum PF. How should numerical sediment quality criteria be used?[J]. Human and Ecological Risk Assessment, 1995, 1(1): 13–17
- [65] Macdonald DD, Carr RS, Calder FD, Long ER, Ingersoll CG. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters[J]. Ecotoxicology, 1996, 32(5): 253–278
- [66] Chapman PM, Allard PJ, Vigers GA. Development of sediment quality values for Hong Kong special administrative region: A possible model for other jurisdictions[J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38(3): 161–169
- [67] 陈云增, 杨浩, 张振克, 秦明周. 水体沉积物环境质量基准建立方法研究进展[J]. 地球科学进展, 2006, 21(1): 53–61
- [68] US EPA. Evaluation of the Equilibrium Partitioning(EqP) Approach for Assessing Sediment Quality. Report of the Sediment Criteria Subcommittee of the Ecological Processes and Effects Committee[M]. Washington DC: EPA-SAB-EPEC-990-006, 1990: 4–24
- [69] 邓保乐, 祝凌燕, 刘慢, 刘楠楠, 杨丽萍, 杜样. 太湖和辽河沉积物重金属质量基准及生态风险评估[J]. 环境科学研究, 2011, 24(1): 33–42
- [70] Wu YY, Zhou QX, Adriano DC. Interim environmental guidelines for cadmium and mercury in soils of China[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1991, 57/58(1): 733–743
- [71] Nemerow NL. Benefits of Water Quality Enhancement. Water Pollution Control Research Series[M]. Washington DC: Doc., U.S. Govt. Print, 1971
- [72] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. Geological Journal, 1969, 2(3): 108–118
- [73] Hkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975–1 001
- [74] Long ER, Morgan LG. NOAA technical memorandum NOSOMA 52. The Potential for Biological Effects of Sediment-sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends Program[M]. Seattle, Washington: National Oceanic and Atmospheric Administration, 1990: 8–60
- [75] 侯千, 马建华, 王晓云, 段海静. 开封市幼儿园土壤重金属生物活性及潜在生态风险[J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1 764–1 771
- [76] Chapman PM, Mann GS. Sediment quality values (SQVs) and ecological risk assessment (ERA)[J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38(5): 339–344
- [77] Long ER, Field LJ, MacDonald DD. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, 17(4): 714–727
- [78] 邵学新, 吴明, 蒋科毅, 贾兴焕. 西溪国家湿地公园底泥重金属污染风险评价[J]. 林业科学研究, 2009, 22(6): 801–806
- [79] Yusuf KA. Sequential extraction of lead, copper, cadmium and zinc in soils near Ojota waste site[J]. Journal of Agronomy, 2007, 6(2): 331–337
- [80] Olajire AA, Ayodele ET, Oyedirdan GO, Oluyemi EA. Levels and speciation of heavy metals in soils of industrial southern Nigeria[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2003, 85(2): 135–155
- [81] Ankley GT. Evaluation of metal/acid volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, 15 (12): 2 138–2 146
- [82] Allen HE, Fu GM, Deng BL. Analysis of acid-volatile sulfide(AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1993, 12(8): 1 441–1 453
- [83] Hare L, Carignan R, Huerta-Di az MA. A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates: Implication for the acid-volatile sulfide(AVS)model[J]. Limnology and Oceanography, 1994, 39(7): 1 653–1 668

Environmentally Chemical Behaviors of Heavy Metals in Wetland Sediments: A Review

LIU Qing¹, XIE Wen-jun¹, YOU Jun-e², ZHAO Xi-mei¹, LU Zhao-hua^{1,3*}

(1 *Shandong Provincial Key Laboratory of Eco-environmental Science for Yellow River Delta (Binzhou University), Binzhou, Shandong 256603, China*; 2 *Branch Office of Development Zone, Binzhou Land and Resource Bureau, Binzhou, Shandong 256600, China*; 3 *Institute of Restoration Ecology, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China*)

Abstract: Heavy metal pollution in wetland sediments is a hotspot of research in environmental science. The results obtained in the studies on heavy metal pollution in wetland sediments was briefly reviewed in this paper, the recent progress of study on the sources, speciation and extraction, migration and transformation, environmental criteria and risk assessment of heavy metals in the world were systematically summarized and the possible study trends in the future were also put forward. It suggests that in order to solve the problem of the secondary pollution induced by heavy metals released from wetland sediments to the water bodies, the research on the environmentally chemical behaviors of heavy metals in wetland sediments should be emphasized, and more attention should be paid to the development and application of advanced research methods and tools.

Key words: Environmentally chemical behaviors, Sediments, Heavy metal, Wetland