

淡水沉积物中重金属生物有效性的研究进展

张志^{1,2}, 张润宇^{1,*}, 王立英¹, 薛珂^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 淡水重金属污染已成为全球关注的热点环境问题之一。沉积物作为重金属的重要储库与污染内源, 可对水环境质量及水生生态系统产生严重危害。生物有效性是评价重金属生物可利用性及其毒性效应的关键指标, 研究淡水沉积物中重金属的生物有效性与调控机制, 有助于阐明重金属的污染机理及其生态环境效应, 可为重金属的污染防治提供科技支撑。本文回溯了沉积物重金属生物有效性的定义内涵、发展历史, 重点介绍了重金属生物有效性评价的主要方法、适用性及其优缺点, 归纳了影响重金属生物有效性的主要因素与内在机制, 概述了目前国内外典型河流、湖泊和水库等淡水水体沉积物中相关研究的最新进展。本文进一步指出, 在今后研究中亟需整合现有分析方法, 形成统一的沉积物重金属生物有效性评价指标与方法体系, 并开展权威实验室比对研究。同时, 应考虑不同淡水生态系统的区域差异性, 采用生物监测方法与原位被动采样技术相结合, 将生物配位体模型纳入重金属的生态毒理效应研究中。最终, 依据不同淡水环境的特性, 尽快建立相应的沉积物重金属质量基准, 加强重金属环境污染的科学管理。

关键词: 沉积物; 重金属; 生物有效性; 污染防治

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2020)03-0385-10 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2020.48.049

随着全球工业化和城市化进程加快, 大量重金属排入河流、湖泊、水库等地表水体。由于重金属污染具有持久累积性、较强生物毒性及食物链富集放大效应等显著特征, 对淡水生态安全和人体健康造成巨大威胁, 现已成为全球备受关注的重要环境问题^[1-2]。上世纪中期日本水俣县汞污染触目惊心, 富山县神通川流域出现的“痛痛病”主要由镉中毒引起^[1-3]。我国云南曲靖“非法倾倒铬渣”导致又冲水库污染, 广西龙江镉污染事件对周边居民饮用水安全造成严重威胁, 可见全球淡水重金属污染依然不容乐观。迄今为止, 美国环境保护署已把 Be、Cd、Cr、Cu、Pb、As、Hg、Ni、Ag、Zn、Ti 等 12 种重金属划分为优先污染物^[2-3]。我国重金属污染综合防治“十二五”规划中也明确将 Pb、Hg、Cd、Cr、As 以及 Ni、Cu、Zn、Ag、V、Mn、Co、Tl、Sb 等列为重点防控的重金属污染物。

对于湖泊、水库等封闭自然水体, 重金属一旦进入后绝大部分吸附于悬浮物表面并最终沉降到沉积物中, 因此沉积物蓄积的重金属浓度往往会比

水体中高出几个数量级^[4-5]。此外, 沉积物环境条件的改变又会使重金属重新释放到上覆水体中, 成为水体污染的重要内源^[6-7], 持续危害水体生态环境。为此, 开展淡水水体沉积物中重金属的含量分布、时空变化的研究, 能有效了解重金属污染现状及潜在风险, 为管理部门提供决策依据。目前, 美国环保局(EPA)已将水体沉积物重金属监测作为评价水体环境的重要内容(EPA/600/R-12/11)。

研究表明, 沉积物总量并不能充分反映重金属对环境和生物的危害, 更应注意重金属元素的赋存形态^[1,8]。例如, 同剂量的甲基汞生物毒性要高于无机汞几十倍, 而有机镉毒性却小于无机镉。不同价态重金属的生物毒性也有很大的差异, 如无机 As(III)、Sb(III) 毒性大于 As(V)、Sb(V), Cr(VI) 具有高毒性而 Cr(III) 为人体所必需。国际上现行的环境质量标准不仅把水、沉积物介质中的重金属总浓度与可接受阈值水平进行比较, 而且将重金属的生物有效性与生态风险效应评估纳入到环境管理中^[2]。因此, 揭示淡水沉积物中重

收稿日期: 2019-07-02; 改回日期: 2019-08-30

基金项目: 国家自然科学基金委员会-贵州喀斯特科学研究中心联合项目(U1612442); 国家自然科学基金项目(41573133)。

第一作者简介: 张志(1995-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为重金属环境污染。E-mail: zhangzhi18@mails.ucas.ac.cn

* 通讯作者: 张润宇(1979-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为环境地球化学。E-mail: zhangrunyu@vip.gyig.ac.cn.

金属的生物有效性,有助于阐明重金属的迁移转化过程及其生态风险效应,并为重金属的污染防治提供科技支撑。

1 沉积物中重金属生物有效性的定义及评价方法

1.1 生物有效性的定义

生物有效性概念首次提出于1975年,最初是指水体中污染物能进入生物体内并参与生物反应的部分^[9],之后这一概念扩展到土壤、沉积物以及大气的研究范畴中^[2]。研究中常采用间接毒性数据或生物体浓度数据衡量生物有效性高低。虽然生物有效性定义的具体表述不尽相同,但本质上均是研究污染物与生物之间的剂量以及毒性效应关系。随着国内外学者对重金属研究的不断深入,发现重金属的生物有效态部分很大程度上决定了其生物毒性与生态风险。

1.2 沉积物重金属生物有效性的评价方法

自上世纪70年代起,学者们发展出了多种测定沉积物重金属生物有效性的分析方法,大致可归纳为化学提取法、生物监测方法以及被动分析法。

1.2.1 化学提取法

化学提取法较为人们熟知,主要采用一种或多种化学试剂,通过特定的提取流程,提取样品中不同化学性质的重金属相,借助仪器分析确定各形态重金属具体含量比例,以此评估沉积物中重金属元素的潜在生物有效性。目前,针对沉积物中重金属形态的提取方法主要有单级提取法和多级连续提取法。

(1) 单级提取法

单级提取法利用一种提取剂将样品中能被生物直接吸收利用的重金属直接进行提取,可快速确定沉积物中重金属生物有效态的含量比例,进而评

估其是否符合环境标准及法律规定^[10]。依据样品中重金属种类、性质以及提取重金属的目的不同,选取提取剂主要有水、酸、螯合剂、中性盐等。表1对常用提取剂性能及特点进行简要汇总。可见,一些温和提取剂,如水、EDTA往往存在提取不完全,存在结果低于真实值的现象,推荐在处理重度污染样品时使用^[10]。而HNO₃和EDTA提取率相对较高,对重金属生物有效性的评价结果更为可靠,HNO₃浓度在0.75 M和1 M时,对重金属生物有效态的提取率相似^[11]。

(2) 多级连续提取法

多级连续提取法利用不同提取剂对不同结合态重金属的专一性和选择性,设置不断增强的提取强度梯度来模拟重金属的吸附解吸过程,逐级提取出样品中的重金属。1979年Tessier等人提出了重金属五步提取法,也称“Tessier法”^[15]。之后,1992年原欧共体标准物质局(Community Bureau of Reference, BCR)提出了一种简化的三级4步提取法,又称BCR法^[16]。为降低各实验室在标准物质BCR CRM601鉴定时出现的巨大差异,Rauret等^[17]进一步改进了BCR法,将提取步骤缩减,也得到了应用。尽管多级提取法中不同重金属赋存形态的分类有所不同,但均属人为操作定义,且均将样品中除残渣态外所有重金属形态视为生物有效态。表2将这三种方法的特点及其优劣性予以比较。

除上述较常用的Tessier法和BCR法之外,Forstner等^[21]还提出了六步连续提取法,简称Forstner法。与Tessier法相比,Forstner法将重金属形态细分为六种,分别是可交换态、碳酸盐态、易还原态、中等还原态、可氧化态、残渣态。一般认为,多级连续提取法提取重金属的强度要高于自然环境中重金属吸附-解吸的强度,我们通常将这些可提取的重金属总量近似为生物有效态,目前尚无一种普适可行的重金属形态分析的标准方法。

表1 沉积物重金属生物有效性分析中常用的提取剂及其特点

Table 1 Common extractants used for bioavailability analyses of heavy metals in sediment and their properties

提取剂类别	可提取的物态	提取剂	提取剂特性	参考文献
水	水溶态、弱吸附态	H ₂ O	仅提取水溶态部分,对实验条件变化的适应性较差	[12]
酸	酸敏感性的结合态(包括可交换态、碳酸盐结合态)	HCl	高效提取,对多数金属回收率高,但对特定金属(如Mn)回收率低	[13-14]
		HNO ₃	提取率高,回收率与酸的浓度有关,对Al、Fe和Ti等尤为明显	[11]
螯合剂	配位、络合敏感性的重金属形态	EDTA	提取Cu、As效果较好,对大部分重金属元素的提取率都较低	[11]
		CH ₃ COOH	可实现Hg的良好回收,回收率与酸的浓度有关,生物有效性越弱影响越明显	[10-11]
盐	可交换态、易解析重金属态	CaCl ₂	对Cd和Zn的提取率较高,Cl ⁻ 可与相应重金属形成氯配合物,促进重金属离子的提取	[10]

表 2 Tessier 法和 BCR 法比较

Table 2 Comparison of Tessier and BCR methods

多级连续提取法	重金属形态分类	方法优点	局限性	参考文献
Tessier 法	可交换态 碳酸盐结合态 铁锰氧化物结合态 有机硫化物结合态 残渣态	形态划分详细,应用范围广,可区分背景值和异常值,并推断是否人为污染	样品性质影响分析准确性,重复性较差,对低浓度水平污染物不敏感	[10-11]
BCR 法	乙酸可提取态 可还原态 可氧化态 残渣态	步骤少,操作简单,提取效果稳定、不易串相且重现性好	提取时间较长,对低浓度金属提取效果差,缺乏对复杂环境的考虑	[11,18-19]
改进 BCR 法	酸可提取态 可还原态 可氧化态 残渣态	精度较高,对铁锰氧化物结合态提取效果好	分析结果仍不能完全反映金属自然存在形态	[17,20]

综上所述,单级提取法操作简单,实验耗时少,由提取结果可直观了解沉积物受重金属污染的程度,但难以反映实际样品中重金属的赋存形态差异。相较而言,多级连续提取法将重金属分成多种可提取形态,较好地模拟自然界多种复杂的反应条件,评价结果更具可信度,但实验过程繁琐,费时费力,各形态之间难免有重叠和相互干扰。

1.2.2 生物监测方法

生物受体评价是衡量重金属生物有效性及其污染效应最直接的手段。研究常通过测定受体生物器官、组织、个体内重金属含量来评定污染现状,进而评估环境压力对生物种群乃至生态系统健康的影响^[22]。这类受体生物被称为生物监测物种(或生物监测器),主要包括模式细菌、藻类、敏感底栖生物、鱼等,一般认为,藻类和贝类体内的重金属含量可以反映水体中上层污染状况,而鱼类个体及组织中重金属含量揭示水体底部污染水平。在应用目标生物进行水环境监测前,必需对其进行生物地球化学研究,阐明重金属在食物链中的转移和富集过程对生物种群可能造成的影响^[23]。

(1) 藻类

与化学分析法相比,利用藻类作为生物监测器研究污染具有四点优势:1) 样品便宜易得;2) 种类丰富,选择性大;3) 抗扰动性好,更能反映一定时间范围内环境污染水平;4) 稳定性强,对环境物理化学条件的变化敏感性低^[24]。

长久以来,利用藻类评估重金属生物有效性得到了广泛应用。例如,Sinaei 等^[25]在阿曼湾北部海岸利用褐藻 *C. indica* 评估 Cd、Cu、Zn、Pb、Hg、Ni、Cr 等重金属污染的实验中证实其为良好的生物监测器。此外考虑到具体环境的复杂性,他还推荐使用

多个生物监测器进行联合监测。

(2) 底栖生物

底栖生物体内的金属含量能反映不同时期水体环境中的污染物水平及其变化^[26],再加上其物种丰富度高,活动范围相对较小,因此被认为是理想的生物监测物种。利用底栖生物监测金属污染已得到广泛应用,如 Habib 等^[27]用蜗牛 *B. alexandrina* 作生物监测器来评估水体中 Cd 和 Mn 的暴露风险,得到其短期 LC₅₀ 分别为 0.219 mg/L 和 154.2 mg/L,表明底栖生物的生物行为比浮游藻类能更好地反映污染现状。研究者已利用贻贝成功示踪多个国家重金属污染的时空变化,并发现个体分别暴露于 Cu²⁺、Hg²⁺ 和 Cd²⁺ 环境中时发生蛋白质翻译异常的现象^[26]。

(3) 鱼类

鱼类一般处于食物链的中上游,通过摄食水中的植物或浮游动物生存,体内富集的重金属水平远高于环境水平^[28],因此更易检测或量化。此外,鱼类生长周期相对较长,样本可以反映较长时间跨度内污染物的水平,参考价值远高于传统采样获取的样品或 24 小时复合样本^[29]。由于鱼类活动性强,成鱼样品体内金属水平不一定代表捕获位置,因此 Cervený 等^[29]推荐用鱼的全身粘液样品代替成鱼进行监测。Leite 等^[30]用对盲囊属幼虫 *Contraecaecumsp* 监测分析,发现其对有毒重金属元素有良好的积累能力。

此外,重金属的生物毒性与其物理化学性质密切相关,这给预测重金属对生物乃至人类的毒性效应提供了巨大可能^[1]。通过建立数学模型,如生物配体模型(biotic ligand models, BLM),可以有效评价金属对水陆生物群的毒性^[2,31]。建立这

类毒性测量模型往往需要一些测量值来表征生物活性,其中 EC_{50} 是评价沉积物中重金属生物有效性的关键指标,称为半数最大效应浓度(concentration for 50% of maximal effect, EC_{50}),是指能引起50%最大效应的浓度。评价环境安全时所采用的效应指标为中毒或死亡数,具体以半数中毒浓度(TC_{50})、半数中毒剂量(TD_{50})或半数致死浓度(LC_{50})、半数致死剂量(LD_{50})等表示。目前研究中常用 LC_{50} 来评价重金属生物毒性。MartinsInês等^[32]首次研究铜对冷水珊瑚物种*Meteor*的致死效应时发现,其 LC_{50} 值比热带浅水珊瑚物种高,对铜暴露敏感性较低。Muñoz等^[33]研究测定了银鲈*R. quelen*的Pb 96-h LC_{50} 为108 mg/L。研究污染物的 EC_{50} 特征值,不仅可以确定生物对污染物的耐受程度,而且能帮助我们科学合理制定环境标准。

总之,运用生物方法来评价水体沉积物中重金属生物有效态浓度,具有化学方法无法比拟的优势,灵敏度高、易于操作,可准确测定金属、类金属和参考毒物的急性毒性。但目前这方面的研究主要应用于海洋环境的研究,涉及淡水水体及沉积物的研究还较少,主要有三方面原因:1)我国相关生物类群分类及鉴定基础相对薄弱,监测指标及技术方法还不够完善^[34];2)我国淡水水体空间跨度大,区域性显著,物种丰富度不同,检测生物与监测指标难以统一;3)淡水水系受人类活动影响大,生物基准空间差异大,确定环境本底值相对困难。未来运用生物监测器评价淡水水系沉积物中重金属生物有效性将有广阔的应用前景。

1.2.3 被动分析技术

随着分析技术的进步和分析精度要求的提升,出现了许多新型原位在线分析方法,梯度扩散薄膜技术(diffusive gradient in thin-films technique, DGT)便是其中之一。该方法基于传统化学提取法发展而来,原位定量测定离子扩散通量或介质中离子浓度,由Zhang和Davison于1994年发明^[35]。

DGT装置主要由内外两层凝胶、滤膜及其他部分组成,外凝胶层为扩散凝胶层,离子可自由扩散。根据测定元素的需要在内层凝胶中嵌入不同的捕获剂,基于菲克第一扩散定律,准确测量在特定时间内穿过特定厚度扩散膜的离子的浓度。DGT优点在于原位测量,且采样过程还完成预浓缩^[36],提高了污染物测量的准确性。

(目前,多种DGT改良装置已被研发,如利用

ZrO-Chelex DGT探头在中国太湖成功同时测量沉积物中16种元素^[37]。Wang等^[38]将Zr-氧化物, Chelex-100和AgI三种结合剂相结合开发出ZrO-CA凝胶,实现了2D水平的S(-II)测量和其他16种阴阳离子同步测量,大幅度提高DGT的测试效率。这为我们高分辨率地测试不同自然水体沉积物中重金属的动态变化提供了强有力的技术支撑。

2 淡水沉积物中重金属生物有效性的影响因素

沉积物重金属的生物有效性主要受多因子复合影响(图1),大致可分为三类^[1, 21, 39]:(1)沉积物的理化性质,其中粒径,AVS,颗粒有机碳含量以及铁锰氧化物含量等影响最大;(2)上覆水环境,主要包括水体的pH和Eh,含盐量等;(3)生物因素,主要指底栖生物与细菌微生物的摄食、分泌等代谢行为造成表层沉积物扰动,引发重金属二次释放。

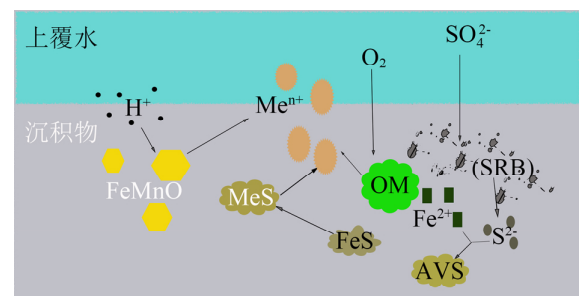


图1 沉积物重金属生物有效性的影响机制示意图

Fig.1 Schematic diagram of major influencing factors for bioavailability of heavy metals in sediment

2.1 沉积物的理化特性

沉积物的理化性质是决定重金属生物有效态含量的因素之一。沉积物理化性质包括沉积物粒径、沉积物间隙水含量、酸可挥发性硫化物(acid volatile sulfide, AVS)、有机碳含量、铁锰氧化物等。

2.1.1 沉积物粒径

沉积物颗粒主要通过吸附和离子交换来固定金属^[39],颗粒粒径决定吸附和离子交换特性。颗粒物粒径不同导致沉积物表面特性有很大差异^[40],孟博等^[41]的研究发现,粒径为0.065~0.2 mm时,Cr、Cd、Zn有效态含量与粒径变化呈显著负相关,粒径小于0.065 mm,可氧化态Cd与粒径呈现显著正相关。说明颗粒物粒径减少,与重金属结合能力相对增强;粒径过小,颗粒物上可供重金属结合的位点减少,反而使离子不易吸附。另外,颗粒粒径也会

影响沉积物中间隙水重金属的含量,从而改变金属离子的吸附特性。

2.1.2 间隙水中重金属的含量

沉积物间隙水中重金属含量的高低可以间接影响重金属离子的吸附与扩散。具体表现在沉积过程中,沉积物被反复压实、固结,间隙水不断减少,使重金属易溶解态比例整体下降,降低了重金属的可迁移性。如表层沉积物结构松散,间隙水含量高且易被扰动,沉积物上吸附的重金属易于向上扩散,进而参与生物地球化学循环。时春景等^[42]发现永定河间隙水重金属含量普遍高于上覆水,是内源重金属迁移转化的重要途径。

2.1.3 酸可挥发性硫化物

AVS是指由冷酸作用而生成 H_2S 的一系列硫化物的总称,在实际测量中常以 S^{2-} 含量表达^[43],主要在沉积物20 cm以下与重金属发生作用^[44]。硫酸盐还原菌在厌氧环境下将硫酸盐还原并产生AVS,金属离子如 Fe^{2+} 可以与 S^{2-} 作用而被固定^[39]。AVS含量由沉积物表层到底层增加^[45]的趋势可以解释为,氧气渗透到沉积物表层使其中的硫化物被氧化,从而降低AVS水平^[1,46]。因此在取样过程中需要注意避免样品的氧化。沉积物其他性质如有机质含量、pH会影响硫酸盐还原菌的活性,进而影响到AVS水平。研究中常用同步浸提重金属(simultaneously extracted metal, SEM)和AVS差值法预测沉积物中重金属的生物毒性,见表3美国EPA提出的SEM-AVS值与生物毒性的关系^[47]。但表中提出的标准并不绝对。大量研究表明,即使 $[SEM-AVS] < 0$,某些无脊椎生物也会积累金属^[48],该标准仅能帮助我们初步判断沉积物中重金属的生物毒性。

表3 SEM-AVS值与重金属生物毒性的关系

Table 3 Relationship between SEM-AVS and biotoxicity of heavy metals

SEM-AVS 值	生物毒性程度
$SEM-AVS \geq 5$	高
$0 < SEM-AVS < 5$	中等
$SEM-AVS \leq 0$	无

2.1.4 有机碳

沉积物中有机碳主要通过两种途径影响重金属:一是直接吸附重金属离子,将其固定并沉降到沉积物中;二是通过配位键与金属形成络合物。中小分子量有机质可以增大金属可溶性,分子量增大反而降低金属的利用率^[49],这种现象可以解释为,

与较大有机物颗粒相比,小分子有机颗粒具有更大的比表面积,因此去除效率更高^[50]。此外,某些小分子有机酸可以直接还原重金属离子,降低其活性,如胡敏酸可以将 VO_3^- 还原为 VO^{2+} 。有机质的分解过程也会导致pH值降低,进而促使重金属的溶解释放^[51]。

2.1.5 铁锰氧化物

铁锰氧化物是矿物的主要组成成分,其比表面积较大且表面电荷较多,因此有很强的吸附能力,被认为是环境中主要的金属吸附剂^[1]。重金属离子可以共沉淀或直接吸附到这些氧化物表面而得到固定,不易扩散到水体中,从而降低重金属在生物有效态的比例。研究表明,铁锰氧化物对Eh变化较为敏感,对As、Cd、Cr和Zn等金属的亲合力随着Eh的增加而增加,更易在其表面吸附此类金属。但是这一规律并不绝对,如在富氧条件下, Fe^{2+} 可形成无定形或微晶型铁氧化物^[52],增强对金属的吸附。此外,Eh-pH存在负相关关系^[53],pH也会改变铁锰氧化物对金属的亲合力。事实上,Laing等^[49]已经证实低pH可以降低铁锰氧化物的表面负电荷。研究还发现,铁锰氧化物对金属的吸附效率也与其粒径有关,小颗粒氧化物因其比表面积更大,因而能吸附能力更强^[54],更易将重金属固定在沉积物中,使其不易扩散进入生物地球化学循环。Fe、Mn元素价态多变,其金属吸附能力又与Eh、pH及矿物粒度等有关。再加上重金属元素在其表面吸附行为各异,孔隙水中Fe、Mn的原位垂向剖面通常难以获取,因此目前很难准确评价铁锰氧化物对重金属生物有效性的环境影响^[55]。

2.2 上覆水环境

2.2.1 pH和Eh

pH对重金属生物有效态的影响是通过影响重金属吸附-脱附过程实现。研究表明,低pH会降低有机质、硫化物、黏土矿物表面电负性^[49],从而削弱沉积物与金属离子的结合强度,使其易被释放。相应地,pH升高会促进重金属的吸附沉淀^[50]。

Eh与pH之间存在负相关性^[56],氧化过程会使环境趋于酸化,改变重金属的吸附状态。此外,对多价态金属(如Fe、Mn等)来说,低价态溶解性高,生物有效性强^[54]。但金属低价态可与 H_2S 结合会产生金属硫化物而使金属被固定^[1]。除此之外,pH和Eh的变化均会影响硫酸盐还原菌的活性,干扰硫酸盐还原过程,导致金属被二次释放到水

体中^[39]。

2.2.2 盐分

盐分对于重金属赋存形态的影响主要可归为两种途径:(1)盐分影响沉积物中细菌生长状态,如盐分变化导致硫酸盐还原菌活性降低,影响硫酸盐还原过程;(2)盐度过高,盐分阳离子与重金属阳离子竞争吸附位点,使金属阳离子不易吸附而扩散到水体中^[49]。

2.3 底栖生物

沉积物中有丰富的原生动、后生动物及微生物等。底栖生物独特的取食活动和生物调节机制使之可在体内积累痕量金属^[1],因此常作为生物监测器评价沉积物质量。微生物体内进行的生物化学过程如反硝化作用,硫酸盐还原过程,铁锰氧化物还原作用^[49]等都会改变沉积物已有的理化特征。另外,底栖生物的生命活动会对沉积物造成扰动,增加重金属暴露的风险^[39]。

3 国内外典型河流、湖泊和水库沉积物中重金属生物有效性的研究进展

3.1 河流(河口)沉积物

许多城市沿河而建,工业废水偷排或不达标排放的行为造成了严重的重金属污染,全球包括我国在内的许多国家都有河流生态系统受到重金属污染的报道。河流水体流动性大,沉积物颗粒易携带金属转移,加之河流河口生态系统的物种丰富度高,重金属暴露危害更大。一般来说,河流重金属污染有以下四个特点^[57]:(1)流域性,同一流域内多条河流往往受到同种金属暴露的风险;(2)偶然性,重金属富集过程受复杂环境因素制约,富集结果具有偶然性;(3)非贯通性,重金属仅会在污染源周围一小段流域内发生富集而非包括所连通湖泊在内的整个流域;(4)快速衰减性,沉积物中重金属水平随距污染源距离增加而剧烈下降且分布极不

均匀。

由表4可见,国内外河流重金属污染现象普遍存在,虽然各地具体污染金属种类不一,生物有效性占比也不同,但Cd、Cu、Pb、Zn、Cr污染现象较为突出,这也从侧面说明河流重金属污染受人类活动影响较大。另外,Cr、Cu等元素在不同沉积物中生物有效态比例普遍较高,这说明金属自身性质对其有效态比例影响较大。

3.2 湖泊沉积物

天然湖泊往往是多条河流的汇集地,流水裹挟沉积物颗粒进入湖泊之后,流速骤减使沉积物颗粒得以沉降,金属在沉积物中得以蓄积。同时,较长的水体寄宿时间、水位波动、季节性分层及含氧量变化等外因使沉积物环境发生改变,重金属离子极易解吸而再度进入水体,造成二次污染。由表5可见,湖泊沉积物中重金属的生物有效态比例差异较大,大部分重金属有效态比例介于10%~70%之间,而山东省独山湖Mn有效态比例高达80%。湖泊重金属污染元素主要以Cd、Cr、Zn、Ni、Mn、Pb等元素污染为主。

3.3 水库沉积物

水库兼有供应周边城镇饮用水、农田灌溉用水、防洪发电等诸多功能,因此水库重金属污染对人类的威胁更为直接和严重。由于水库受到重金属累积污染对人们具有直接的暴露风险,因此除典型金属外,研究者对某些低含量高致毒性元素也普遍关注(表6)。尽管这类元素含量较低,但其有效态比例较高,毒性强,其在水库中的潜在释放效应对水生生物及人类健康影响不容忽视。因此,我们在评价水库重金属污染风险时,不应只关注于某种金属(类金属)总量或有效态比例高低,而应格外注意到元素本身的致毒性。如广东新丰江水库中As元素总量和有效态比例均较低^[73],但由于As元素本身生物毒性较强,因此其危害也较大。

表4 国内外典型河流沉积物重金属生物有效性的研究实例

Table 4 Bioavailability of heavy metals in typical river sediments

河流名称	分级方法	重金属生物有效态比例/%	主要污染因子	参考文献
珠江	Tessier法	Pb47.40, Cr48.08, Cd74.35, Zn84.00, Cu94.21	Cd, Zn, Cu	[58]
龙江	0.75 mol/L HNO ₃ 提取	As21.2, Cd45.3, Pb38.7, Sb28.9, Zn41.5, Ti9.7	Cd, Pb, Zn	[59]
海河	单步EDTA提取	Cd45.9, Cu25.1, Pb22.67, Zn13.97, Co2.59, Cr0.22	Cd, Cu, Pb, Zn	[60]
湘江河	BCR法	Cu47.28, Pb40.69, Cr15.61, Ni20.91, As10.86, Hg0.13	Cu, Pb, Cr, As, Ni,	[61]
长江	BCR法	Cu31.1, Co29.6, Ni20.1, Zn23.1, Cr11.7, Pb36.3, Cd40.7	Cu, Co, Ni, Zn, Pb, Cr, Cd	[62]
新强河	BCR法	As6.69, Cd15.69, Cu14.35, Zn11.43	As, Cd, Cu, Zn	[63]
突尼斯Tessa河	Tessier法	Pb48, Zn47, Cd41, Cr45, Cu49, Ni57	Pb, Zn, Cd, Cr, Cu, Ni	[64]

表5 国内外典型湖泊沉积物重金属生物有效性研究实例

Table 5 Bioavailability of heavy metals in typical lake sediments

湖泊名称	分级方法	重金属生物有效态比例/%	主要污染因子	参考文献
山东独山湖	BCR 法	Fe13.4 ,Mn80.1 ,Cr8.7 ,Cu21.6 ,Ni29.2 ,Zn17.8 ,Pb45.9	Mn ,Pb	[4]
山东南四湖	BCR 法	Fe15.8 ,Mn67.9 ,Cr31.8 ,Cu18.8 ,Ni38 ,Zn56 ,Pb57.9	Mn ,Zn ,Pb	[4]
云南滇池	BCR 法	Zn53.06 ,Cd50.84 ,Cu34.62 ,Pb28.65	Zn ,Cd ,Cu ,Pb	[65]
江苏太湖	BCR 法	Ni65 ,Cu63 ,Zn63 ,Pb55	Ni ,Cu ,Zn ,Pb	[66]
安徽巢湖	BCR 法	Cr31.7 ,Ni11.4 ,Cu12.8 ,Zn35.8 ,Cd 56.0 ,Pb6.0	Cd ,Zn ,Pb	[6]
埃及 Qarun 湖	BCR 法	Al3.17~10.17 ,B6.07~57.68 ,Cr2.58~13.65 , Pb13.74~68.02 ,Cd22.58~87.84	Al ,Cd	[67]
埃及 ElTemsah 湖	Tessier 法	Cd56.3 ,Fe54.05 ,Mn51.3 ,Pb56.79	Cr ,Mn ,Ni	[68]

表6 国内外水库沉积物重金属生物有效性研究实例

Table 6 Bioavailability of heavy metals in typical reservoir sediments

水库名称	分级方法	重金属生物有效态比例/%	主要污染因子	参考文献
三峡水库	Tessier 法	Cu12.59 ,Cr3.96 ,Pb41.95 ,Cd88.14	Cu ,Cr ,Pb ,Cd	[69]
北京密云水库	Tessier 法	Cu29 ,Ni28 ,Mn55	Cu ,Ni ,Mn	[70]
湖北丹江口水库	BCR 法	Cr30.32 ,Ni37.64 ,Cu38.28 ,Zn34.94 ,As34.46 ,Cd 67.96 ,Hg 49.17 ,Pb 61.55	Cd ,Pb	[71]
广东长湖水库	BCR 法	Cu68.06 ,Zn54.61 ,Pb45.51 ,Cd18.55 ,Cr30.05 ,Ni 29.13	Cu ,Pb ,Cd	[72]
广东新丰江水库	BCR 法	Co28.4~74.8 ,Pb8.0~27.8 ,As 4.7~32.8 ,Cd36.6~92.1 , Cu 25.3~93.1 ,Ni 3.3~21.8	Pb ,As ,Cd	[73]
黄河小浪底水库	Tessier 法	Cr20.3 ,Cu35.3 ,Ni35.3 ,Pb49.7 ,Zn56.1	Zn ,Pb	[74]
印度 Cauvery 河三大水库	Tessier 法	Fe26.6~64.6 ,Mn48~66.8 ,Cu31.8~50.4 ,Cr31.8~50.4 , Pb19.8~58.1	Cu ,Pb	[75]
巴基斯坦 Mangla 水库	BCR 法	Zn5.3~12.8 ,Cu16.0~35.7 ,Cr23.1~39.9 ,Mn41.0~52.4 , Fe46.1~54.1 ,Co32.4~64.9 ,Cd73~93 ,Pb70~97 ,Ni61~91	Cd ,Co ,Ni ,Pb	[76]

4 展望

综上所述,尽管目前已有多种重金属生物有效性的测定方法,但都有各自优点和缺陷。传统的化学分析方法将重金属元素的不同结合形态进行了详细划分,为生物有效性的实验分析提供了详细指导,但普遍存在提取时间长、再吸附现象等局限性,尤其是对实际环境的复杂性考虑不足,对各类型淡水沉积物形态分析时较为简单,未能充分体现采样地之间的地质背景与水文湖沼差异。对低浓度污染物的检测也不够灵敏,采样过程中人为因素造成的误差也未予以足够考虑。因此,有必要对比研究不同提取剂的提取特性,在实践中注意选择合适的提取剂。同时应加强多种方法的优化、结合,形成统一的沉积物重金属生物有效性评价方法体系以及评价标准,并采用标准物质测定进行实验室比对研究。

目前,生物监测重金属污染更为方便,结果也较为准确,它能够反映出一定周期内重金属的综合污染情况。但需先评估流域内特定生物作为生物监测器的可用性和适用性,也要合适的模型来评价生物毒性,且参数标准的量化统一具有一定的难度。DGT 技术已经可以同时测定多种重金属,原位

分析效率得到大幅提升。有学者建议将 DGT 分析结果与生物应对重金属的胁迫机制及环境标准相联系进行研究。未来测定重金属生物有效性应结合原位被动采样与生物监测手段,精准辨析不同重金属的污染效应。此外,现有的研究工作对重金属在水环境中的行为已较为了解,但是对重金属的生物可给性,即有效态部分在水生生物细胞乃至人体内的致毒效应的机理认识仍有待深入。未来亟需建立相应的生物配位体模型,这对我们准确评估重金属的生态毒理效应,科学制定相关的环境政策法规具有极其重要的指导意义。

区域环境差异特征是影响淡水沉积物重金属生物有效性的重要因素。目前许多国家和地区已建立其对应的沉积物基准,我国由于地域广阔,各流域自然条件和社会发展情况各有不同,制定统一的淡水沉积物基准较为困难,现阶段研究者常采用环境背景值及相关标准作为评价标准。但是环境背景值并不能反应污染物生态效应,采用相关标准作为评价标准使评价结果粗放且缺乏针对性。再加上不同河流、湖泊、水库等水文地质背景、生物群落结构千差万别,因此研究沉积物重金属生物有效性的时空分异规律及其调控机制必须考虑这些环

境要素的复杂性、独特性与交互性。因此很有必要 建立不同流域的淡水沉积物重金属质量基准。

参 考 文 献

- [1] Zhang C , Yu Z G , Zeng G M , et al. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. [J]. *Environment International* , 2014 , 73(4) : 270-281.
- [2] Väänänen K , Leppänen M T , Chen X , et al. Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems: From science to environmental management [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety* , 2018 , 147: 430-446.
- [3] Duruibe J O , Ogwuegbu M O C , Egwurugu J N. Heavy Metal Pollution and Human Biotoxic Effects [J]. *International Journal of Physical Sciences* , 2007 , 2(5) : 112-118.
- [4] 刘恩峰 沈吉 王建军,等.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.
- [5] Wilson , Doyle C. Potential urban runoff impacts and contaminant distributions in shoreline and reservoir environments of Lake Havasu , southwestern United States [J]. *Science of the Total Environment* , 2018 , 621: 95-107.
- [6] 孔明 董增林 晁建颖,等.巢湖表层沉积物重金属生物有效性及生态风险评价[J].*中国环境科学* 2015 35(4) : 1223-1229.
- [7] Sun H , Gao B , Gao L , et al. Using diffusive gradients in thin films (DGT) and DGT-induced fluxes in sediments model to assess the dynamic release of copper in sediment cores from the Three Gorges Reservoir , China [J]. *Science of the Total Environment* 2019 672: 192-200 ,
- [8] KotA , Jacek Namiesnik. The role of speciation in analytical chemistry [J]. *Trends in Analytical Chemistry* , 2000 , 19(2-3) : 69-79.
- [9] Benson W H , Alberts J J , Alien H E. Synopsis of discussion session on the bioavailability of inorganic contaminants [M]. Boca Raton: Lewis Publishers , 1994: 63-71.
- [10] Sahuquillo A , Rigol A , Rauret G. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments [J]. *Trends in Analytical Chemistry* 2003 22: 152 - 159.
- [11] Brady J P , Kinaev I , Goonetilleke A , et al. Comparison of partial extraction reagents for assessing potential bioavailability of heavy metals in sediments [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 2016 , 106(1-2) : 329-334.
- [12] Goodfellow W D , Wahl J L. Water extracts of volcanic rocks — detection of anomalous halos at Brunswick No. 12 and Heath Steele B-zone massive sulphide deposits [J]. *Journal of Geochemical Exploration* , 1976 , 6(1) : 35-59.
- [13] Malo , Bernard A. Partial extraction of metals from aquatic sediments [J]. *Environmental Science & Technology* , 1977 , 11(3) : 277-282.
- [14] Sutherland R A. Comparison between non-residual Al , Co , Cu , Fe , Mn , Ni , Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment [J]. *Applied Geochemistry: Journal of the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry* 2002 17(4) : 353-365.
- [15] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical chemistry*. 1979 , 51(7) : 844-851.
- [16] Davidson C M , Thomas R P , Mevey S E , et al. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments [J]. *Analytica Chimica Acta* , 1994 , 291(3) : 277-286.
- [17] 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 [J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 1999 , 1: 57-61.
- [18] 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.
- [19] Arunachalam J , Emons H , Krasnodebska B , et al. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples [J]. *Science of the Total Environment* , 1996 , 181(2) : 150-159.
- [20] 冯素萍,刘慎坦,杜伟,等.利用 BCR 改进法和 Tessier 修正法提取不同类型土壤中 Cu、Zn、Fe、Mn 的对比研究[J].*分析测试学报* , 2009(3) : 297-300.
- [21] Forstner U. *Metal pollution in the aquatic environment* [M]. Berlin: Springer-Verlag , 1981.
- [22] Adams S M. Assessing cause and effect of multiple stressors on marine systems [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 2005 , 51(8-12) : 649-657.
- [23] Baldantoni D , Bellino A , Lofrano G , et al. Biomonitoring of nutrient and toxic element concentrations in the Sarno River through aquatic plants [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety* , 2018 , 148: 520-527.
- [24] Polechońska L , Klink A , Dambiec M , et al. Evaluation of Ceratophyllum demersum as the accumulative bioindicator for trace metals [J]. *Ecological Indicators* , 2018 93: 274-281.
- [25] Sinaei M , Mehran L , Mehdi B. Application of biomarkers in brown algae (*Cystoseriaindica*) to assess heavy metals (Cd , Cu , Zn , Pb , Hg , Ni , Cr) pollution in the northern coasts of the Gulf of Oman [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety* 2018 164: 675-680.
- [26] Chandurvelan R , Marsden I D , Glover C N , et al. Assessment of a mussel as a metal bioindicator of coastal contamination: Relationships between metal bioaccumulation and multiple biomarker responses [J]. *Science of the Total Environment* , 2015 , 511(1-3) : 663-675.
- [27] Habib M R , Mohamed A H , Osman G Y , et al. *Biomphalaria alexandrina* as a bioindicator of metal toxicity [J]. *Chemosphere* , 2016 , 157: 97-106.
- [28] 孙维萍 刘小涯 潘建明,等.浙江沿海经济鱼类体内重金属的残留水平[J].*浙江大学学报(理学版)*. 2012 39(3) : 338-344.
- [29] Cerveny D , Turek J , Grabic R , et al. Young-of-the-year fish as a prospective bioindicator for aquatic environmental contamination monitoring [J].

- Water Research , 2016 , 103: 334–342.
- [30] Leite Lucas A R , Pedro Natacha H O , de Azevedo Rodney K , et al. *Contraecumsp* parasitizing *Acestrorhynchus lacustris* as a bioindicator for metal pollution in the Batalha River , southeast Brazil [J]. *Science of the Total Environment* 2017 , 575: 836–840.
- [31] Khangarot B S , Das S. Acute toxicity of metals and reference toxicants to a freshwater ostracod , *Cypris subglobosa* Sowerby , 1840 and correlation to EC50 values of other test models. [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2009 , 172(2) : 641–649.
- [32] Martins Inês , Godinho António , Joana G , et al. Assessment of Cu sub-lethal toxicity (LC 50) in the cold-water gorgonian , *Dentomuricea meteor* , under a deep-sea mining activity scenario [J]. *Environmental Pollution* , 2018 , 240: 903–907.
- [33] Muñoz L , Weber P , Dressler V , et al. Histopathological biomarkers in juvenile silver catfish (*Rhamdia quelen*) exposed to a sublethal lead concentration [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety* , 2015 , 113: 241–247.
- [34] 李黎 王瑜 林娟璇,等.河流生态系统指示生物与生物监测:概念、方法及发展趋势[J].*中国环境监测* 2018 , 34(6) : 26–36.
- [35] Zhang H , Davison W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution [J]. *Analytical Chemistry* , 1995 , 67(19) : 3391–3400.
- [36] 罗军 王晓蓉 张吴,等.梯度扩散薄膜技术(DGT)的理论及其在环境中的应用 I:工作原理、特性与在土壤中的应用[J].*农业环境科学学报* 2011 , 30(2) : 205–213.
- [37] Wang Y , Ding S , Shi L , et al. Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO-Chelex mixed binding layer [J]. *Analytica Chimica Acta* , 2017 , 972: 1–11.
- [38] Wang Y , Ding S , Ren M , et al. Enhanced DGT capability for measurements of multiple types of analytes using synergistic effects among different binding agents [J]. *Science of the Total Environment* , 2019: 446–456.
- [39] 邓瑜衡 赵军.沉积物中重金属的迁移转化影响机制研究[J].*环境工程* 2017 , 35(4) : 179–182.
- [40] Kiurski J , Vucinic-Vasic M , Aksentijevic S , et al. Metals distribution and particle size analysis in water and sediment of the Djetinja river and Dragica spring (Serbia) [J]. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* , 2010 , 16(4) : 363–372.
- [41] 孟博 刘静玲 李毅,等.北京市凉水河表层沉积物不同粒径重金属形态分布特征及生态风险[J].*农业环境科学学报* 2015 , 34(5) : 964–972.
- [42] 时春景 李红霞 张言,等.永定河上覆水、间隙水和沉积物中重金属的分布特征[J].*环境化学* 2017 , 36(1) : 48–61.
- [43] 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.
- [44] Zhuang W , Gao X. Assessment of heavy metal impact on sediment quality of the Xiaoqinghe estuary in the coastal Laizhou Bay , Bohai Sea: Inconsistency between two commonly used criteria [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 2014 , 83(1) : 352–357.
- [45] Fang T , Li X , Zhang G. Acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in the sediment cores of the Pearl River Estuary , South China [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety* , 2005 , 61(3) : 420–431.
- [46] Nizoli E C , Luiz-Silva W. Seasonal AVS – SEM relationship in sediments and potential bioavailability of metals in industrialized estuary , southeastern Brazil [J]. *Environmental Geochemistry and Health* , 2012 , 34(2) : 263–272.
- [47] 武倩倩,马启敏,王继纲,等.黄河口近岸海域沉积物酸可挥发性硫化物(AVS)的研究[J].*海洋环境科学* , 2007(2) : 126–129.
- [48] De Jonge M , Dreesen F , De Paepe J , et al. Do Acid Volatile Sulfides (AVS) Influence the Accumulation of Sediment-Bound Metals to Benthic Invertebrates under Natural Field Conditions? [J]. *Environmental Science & Technology* , 2009 , 43(12) : 4510–4516.
- [49] Laing G D , Rinklebe J , Vandecasteele B , et al. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review [J]. *Science of the Total Environment* , 2009 , 407(13) : 3972–3985.
- [50] Guven D E , Akinci G. Effect of sediment size on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments of Izmir Inner Bay [J]. *Journal of Environmental Sciences* , 2013 , 25(9) : 1784–1794.
- [51] Nobi E P , Dilipan E , Thangaradjou T , et al. Geochemical and geo-statistical assessment of heavy metal concentration in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands , India [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 2010 , 87(2) : 253–64.
- [52] Zhang J , Hua P , Krebs P. The influences of dissolved organic matter and surfactant on the desorption of Cu and Zn from road-deposited sediment [J]. *Chemosphere* , 2016 , 150: 63–70.
- [53] Morse , Rickard J W. Chemical dynamics of sedimentary acid volatile sulfide [J]. *Environmental Science & Technology* , 2004 , 38(7) : 131–6.
- [54] Huang J , Ge X , Wang D. Distribution of heavy metals in the water column , suspended particulate matters and the sediment under hydrodynamic conditions using an annular flume [J]. *Journal of Environmental Sciences* , 2012 , 24(12) : 2051–2059.
- [55] 毛凌晨 叶华.氧化还原电位对土壤中重金属环境行为的影响研究进展[J].*环境科学研究* 2018 , 31(10) : 1669–1676.
- [56] Simpson S L , Apte S C , Batley G E. Effect of short-term resuspension events on the oxidation of Cadmium , Lead , and Zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments [J]. *Environmental Science & Technology* , 2000 , 34(21) : 4533–4537.
- [57] 廖启林 任静华 姜丽,等.江苏典型地区河流沉积物重金属元素分布特征及其污染源[J].*地质学刊* 2018 , 42(4) : 651–661.
- [58] 吕文英 周树杰.珠江口沉积物中重金属形态分布特征研究[J].*安徽农业科学* 2009 , 37(10) : 4607–4608 , 4621.
- [59] 蓝小龙 宁增平 肖青相,等.广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性[J].*环境科学* 2018 , 39(2) : 748–757
- [60] Cao Y , Lei K , Zhang X , et al. Contamination and ecological risks of toxic metals in the Hai River , China [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety* 2018 , 164: 210–218.

- [61] 蔡深文,刘斌,高智席,等. 遵义市湘江河表层沉积物中重金属赋存形态及潜在生态风险[J]. 环境科学研究, 2018, 31(3): 562-568.
- [62] Liu M, Chen J, Sun X, et al. Accumulation and transformation of heavy metals in surface sediments from the Yangtze River estuary to the East China Sea shelf[J]. Environmental Pollution, 2019, 245: 111-121.
- [63] Huang B, Guo Z, Xiao X, et al. Changes in chemical fractions and ecological risk prediction of heavy metals in estuarine sediments of Chunfeng Lake estuary, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 138: 575-583.
- [64] Sebei A, Helali M A, Oueslati W, et al. Bioavailability of Pb, Zn, Cu, Cd, Ni and Cr in the sediments of the Tessa River: A mining area in the North-West Tunisia[J]. Journal of African Earth Sciences, 2018(137): 1-8.
- [65] 卢少勇, 焦伟, 金相灿, 等. 滇池内湖滨带沉积物中重金属形态分析[J]. 中国环境科学, 2010, 30(4): 487-492.
- [66] 陈春霞, 姜霞, 战玉柱, 等. 太湖表层沉积物中重金属形态分布及其潜在生态风险分析[J]. 中国环境科学, 2011, 31(11): 1842-1848.
- [67] Soliman N F, El Zokm G M, Okbah M A. Risk assessment and chemical fractionation of selected elements in surface sediments from Lake Qarun, Egypt using modified BCR technique[J]. Chemosphere: Environmental toxicology and risk assessment, 2018, 191: 262-271.
- [68] Soliman N F, Younis A M, Elkady E M. An insight into fractionation, toxicity, mobility and source apportionment of metals in sediments from El Temsah Lake, Suez Canal[J]. Chemosphere, 2019, 222: 165-174.
- [69] 王图锦, 胡学斌, 吉芳英, 等. 三峡库区淹没区土壤重金属形态分布及其对水质影响[J]. 环境科学研究, 2010, 23(2): 158-164.
- [70] 乔敏敏, 季宏兵, 朱先芳, 等. 密云水库沉积物中重金属形态分析及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(7): 1423-1431.
- [71] 李佳璐, 姜霞, 王书航, 等. 丹江口水库沉积物重金属形态分布特征及其迁移能力[J]. 中国环境科学, 2016, 36(4): 1207-1217.
- [72] 江涛, 刘小波, 韦秋莲, 等. 长湖水库沉积物重金属污染特征及释放机制[J]. 生态环境学报, 2017, 26(7): 1193-1200.
- [73] 张运, 许仕荣, 卢少勇. 新丰江水库表层沉积物重金属污染特征与评价[J]. 环境工程, 2018, 36(1): 134-141.
- [74] Dong J, Xia X, Liu Z, et al. Variations in concentrations and bioavailability of heavy metals in rivers during sediment suspension-deposition event induced by dams: Insights from sediment regulation of the Xiaolangdi Reservoir in the Yellow River[J]. Journal of Soils & Sediments, 2018: 1-12.
- [75] Dhanakumar S, Solaraj G, Mohanraj R. Heavy metal partitioning in sediments and bioaccumulation in commercial fish species of three major reservoirs of river Cauvery delta region, India[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2015, 113(113): 145-151.
- [76] Saleem M, Iqbal J, Akhter G, et al. Fractionation, bioavailability, contamination and environmental risk of heavy metals in the sediments from a freshwater reservoir, Pakistan[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 184: 199-208.

Research Advance in Bioavailability of Heavy Metals in Freshwater Sediment

ZHANG Zhi^{1,2}, ZHANG Runyu¹, WANG Liying¹, XUE Ke^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Heavy metal pollution in the freshwater environment has become one of global concerns. Sediment acts as an important storage and internal source of heavy metals and can cause serious harm to water quality and aquatic ecology. Bioavailability is a key index for evaluating bioavailability and toxicity of heavy metals. Investigating bioavailability and driving factor of heavy metals in freshwater sediment will help to elucidate pollution mechanism and eco-environmental effects of heavy metals and can provide scientific and technological supports for the pollution control. This paper reviewed the definition and development history of the bioavailability of heavy metals in sediment, introduced main evaluation methods and their applicability and comparability, outlined major factors of influencing bioavailability, and summarized the latest research progress in typical freshwater sediments from rivers, lakes and reservoirs worldwide. This study emphasized the urgent needs of integrating existing methods into a unified evaluation system for the bioavailability of heavy metals in sediments and comparative works between authoritative laboratories. Moreover, efforts should be paid on considering regional differences of different ecosystems, on incorporating the biological ligand model into studies of ecological toxicological effects of heavy metals, and on combining biological monitoring methods with in situ passive sampling techniques. Finally, since distinct characteristics of different freshwater environments, it is imperative to establish corresponding quality standards in sediments to strengthen scientific managements of the heavy metal pollution.

Key words: sediment; heavy metals; bioavailability; pollution control