

文章编号 1001-8166(2004)增-0434-05

湖相沉积物中重金属环境污染研究进展

王静雅,李泽琴,程温莹,罗 丽

(成都理工大学环境与土木工程学院 四川 成都 610059)

摘 要 综述了湖相沉积物重金属环境污染研究进展。介绍了该领域研究的主要研究内容、主要研究方法和湖相沉积物重金属污染的评价方法。并指出了该领域研究中比较薄弱的环节以及将来的发展方向,以期推动该领域的进一步研究。

关键词 湖相沉积物,重金属,环境污染

中图分类号 X524 **文献标识码** A

随着人类对大自然的开发与利用,各种环境问题如酸雨、水土流失、沙尘暴、水体、大气及土壤污染等等问题也日益凸现,从而越来越引起人们的重视。与其他的污染物不同,重金属在地表环境中不能被微生物降解,具有累积效应。生物体往往通过食物链对重金属进行富集,并且把重金属转化成毒性更大的化合物,从而对人类健康。重金属污染因其具有这种隐蔽性、长期性和不可逆性的特点,而引起环境科学工作者的广泛关注。根据“突变率”的毒理学评价,重金属在所有污染物质中占第二位,仅次于杀虫剂已成为最危险的污染物质。而通过各种途径进入水体的重金属又绝大部分迅速地转移至沉积物或悬浮物中,悬浮物在被水流搬运迁移的过程中也可逐渐转变为沉积物。

因此,沉积物作为污染物的载体和“蓄积库”,它无论在研究环境中重金属污染现状及分布规律,或是在追踪可能的重金属污染源方面,都有着非常重要的理论研究价值和现实意义。对沉积物中重金属的含量、水平和垂直分布和赋存状态的研究,即是查明现代水环境重金属污染状况的关键,又是追溯和反演该区域金属污染历史的主要依据。

1 湖相沉积物重金属研究的主要研究内容

目前,对存在于沉积物中的各种重金属不仅有

了其背景值的测定方法,测定各种重金属的方法也得到不断改进。不仅有了一套沉积物中重金属化学形态的分析方法,而且各形态之间的转化及其影响因素研究也取得了一定的进展。在沉积物—水界面和再悬浮沉积物中重金属的释放和积累也有了一定的研究。此外,在探讨水动力条件、沉积物的粒径、温度、盐度等因素对沉积物中重金属行为机制的影响方面研究较全面。关于湖相沉积物重金属环境污染研究的主要研究内容可分为以下几个方面。

1.1 重金属在沉积物中的地球化学形态及生物有效性

水体沉积物中重金属的生物毒性问题是当前水环境重金属研究的热点问题之一。内容涉及到水体沉积物中重金属毒性的识别、毒性的指标、毒性检验及水体沉积物重金属质量基准的建立等,其中关键性的问题是重金属的毒性评价问题和沉积物质量基准的建立。沉积物中化学物质的毒性与该物质的生物有效性是联系在一起。对重金属来说只有可被生物吸收的重金属才有可能对生物产生潜在的毒性。也就是说,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^[1]。

因此,通过对湖相沉积物中重金属的赋存状态的研究,可以进而评价该区域的重金属的生物有效性和对环境直接和潜在的危害程度,为重金属污染防治提供科学依据。关于沉积物重金属赋存形态的

收稿日期 2004-04-10.

作者简介 王静雅(1979-),女,安徽人,硕士研究生,主要从事环境及沉积物研究. E-mail:jqw@cdut.edu.cn

划分有许多观点。Gam brel^[2]指出沉积物中重金属的地球化学形态有7种,即水溶态、易交换态、无机化合物沉淀态、大分子腐殖质结合态、氢氧化物沉淀吸收态或吸附态、硫化物沉淀态或残渣态。汤鸿霄认为,一般应把沉积物中重金属的溶解态(离子态、无机络合可给态)作为直接生物可给态,缓冲态(有机络合态、吸附态、沉淀态)作为间接生物可给态,而把结晶态作为固定态^[3]。而王晓蓉的研究发现,可把 Tessier 法逐级提取的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态作为对生物有直接或潜在作用的有效态,认为有机物结合态不易被生物吸收,残渣态属于生物无效部分^[4]。近年来,Di Toro 等^[5-6]指出,水体沉积物重金属的主要结合相是酸可挥发性硫化物(AVS)、颗粒有机碳(POC)和铁与锰的羟氧化物。Tessier^[7]采用连续提取法把固体颗粒的金属存在形态划分为五态,即可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态,目前这一方法得到广泛利用。

1.2 沉积物间重金属的迁移

重金属在沉积物中相的分配与沉积物氧化还原环境有密切关系。表面沉积物是一个对氧化还原电位极其敏感的化学和生物系统,氧化还原电位很小的提高就可能引起 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} (AVS)的氧化,使沉积物中金属向间隙水中的释放作用加剧,从而增大重金属对生物的毒性作用。当有氧气进入时,沉积物中的硫化氢和 Fe^{2+} (AVS)会被迅速氧化。沉积物中的POC无论是在需氧沉积物或厌氧沉积物中都会被氧化。两者的氧化速率将会影响AVS的浓度和此后在沉积物和间隙水中溶解的金属浓度。

而温度是氧化还原条件的主要因子。毕春娟^[8]指出,Zn、Cr碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态在秋季表层沉积物中的含量明显高于夏季。因秋季温度降低,碳酸盐结合态重金属大量分解,铁锰氧化物结合态则大量增加,而位于氧化还原边界层以下,还原状态下的铁锰氧化物结合态重金属不分解,并以离子态形式被释放出来。表层沉积物中的可溶态重金属元素大量减少,打破了沉积物的离子平衡,使底部沉积物中的重金属元素向上迁移,并在表层发生氧化而不断沉积下来,从而使大量的重金属从地层沉积物迁移到表层沉积物中。

1.3 重金属在沉积物—水界面的地球化学循环

通过各种途径进入水体的重金属绝大部分迅速转移至沉积物和悬浮物中,在一定的物理、化学和生物作用下,悬浮物及其吸附的重金属元素在水体中

沉降下来进入沉积物中,沉积物在合适的水动力条件下及生物扰动作用下又可被扬起发生再悬浮。还有一部分重金属被水体中的水生生物吸收并被高一级的生物富集在体内,这些生物死后下沉从而使重金属在沉积物中积累,还可以通过新陈代谢或扰动作用使得沉积物中的重金属释放出来进入水体,成为上覆水的二次污染源。

有几个关键因素共同决定重金属在沉积物和水界面的循环和迁移:

(1) 竞争吸附对重金属释放的影响。根据离子交换和竞争吸附理论,水中阳离子的存在可以和重金属离子产生竞争,从而使重金属从固体颗粒上解吸下来。具有很大比表面积能够形成沉积物的很多物质,能够与阳离子发生交换,并释放出等当量的其它阳离子。当有竞争性阳离子存在时,已吸着于固体上的重金属离子可以被解吸下来。

(2) 沉积物中重金属释放的酸度效应。重金属在固体颗粒物上的吸附—解吸对pH值的依赖性首先是由Kurbatov等判明的^[9],他们首先把质量作用定律应用于离子交换平衡。大多数研究者都是在简化的单一氧化物表面上研究重金属的吸附—解吸过程,实验结果能较好地与上述理论相吻合,而对于研究天然河流或湖泊沉积物中重金属的吸附—解吸则要复杂得多。

(3) 氧化还原条件对重金属释放的影响。这一点在本文1.2已有表述。

(4) 重金属释放的温度效应。温度作为水环境中的基本物理量,对重金属的吸附—解吸、沉淀—溶解、氧化还原、络合、整合等一系列化学和物理化学过程都有不同程度的影响。

(5) 有机络合剂对沉积物中重金属释放的影响。有机物质可以通过几种方式增加沉积物中重金属的释放量:使金属氧化物中的金属还原为低价态,增加其溶解性,释放出氧化物上吸着的重金属;重金属离子可以和有机酸形成可溶性络合物和胶体悬浮物。

总之,重金属在沉积物—水界面的生物地球化学过程是一个重金属在沉积物中的积累、重金属与水生生物的相互作用以及重金属与水体中有机化合物的多种络合作用等等一系列作用构成的一个复杂体系。

2 湖相沉积物重金属研究的主要研究方法

对一般沉积物重金属的研究方法也适用于湖相

沉积物重金属的研究。如对重金属元素的总量进行测定的酸法和碱法,对重金属元素的赋存形式进行研究的连续提取法及其后来的改进,筛析、膜过滤等测定沉积物重金属元素的含量,都已发展的较为成熟。值得一提的是使用室内模拟方法,如微宇宙方法,可以对重金属在生态系统的行为的研究更加系统和细化。

元素赋存状态的研究方法一般分为直接的研究方法和间接的研究方法。直接的研究方法主要是指借助仪器的微束分析技术,如电子探针显微分析、扫描电子显微镜、透视电子显微镜等。间接的分析方法则较多,如化学连续浸提实验、数理统计分析、数值计算方法、热力学方法和计算机模拟方法等。

直接的研究方法中电子探针显微分析分辨率高,测量微区直径约为 $2 \times 2 \mu\text{m}$,但更高的分辨率 $1 \mu\text{m}$ 也开始使用,并可进行对样品中某一特殊元素或面的扫描,通常元素在 $50 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 内精度就可以保证。与电子探针相比,扫描电子显微镜制样简单,可以不用光片或光薄片,能够做表面结构的观察和对极其微细的矿物颗粒 ($< 1 \mu\text{m}$) 做定性或半定量的分析。与前者相比,透视电子显微镜具有更高的分辨率和放大倍数,可高达 80 万倍,分辨极限可达 $0.3 \sim 0.1 \text{nm}$ 。配备能谱仪,可以进行元素的成分分析。

研究元素赋存状态的直接方法由于测试精度、应用范围的局限、仪器操作的复杂和样品制备技术上的缺陷等因素,造成了使用中的局限。间接的研究方法弥补了它的不足。其中,连续化学浸提实验又被学者称之为选择性逐级化学提取实验、地球化学偏提取技术或地球化学结合态分析技术。它们都是逐次应用不同的化学提取剂、逐级破坏不同类的、性质不同的地球化学相或矿物相,实现逐级释放不同相中以溶解、络合、化合或单矿物形式存在的元素。目前广泛采用的化学连续浸提方案和分类体系多是在 Tessier 方法基础上发展起来的。这些方法一般将重金属按其结合态分为五类:水溶及可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物态和残渣态。也有研究者根据自己研究的目的和样品属性将元素划分为更详细的结合相态。如 Shuman 等^[10]的 6 级分组,蒋廷惠等^[11]的 7 级分组。

数理统计和多元统计方法近年也逐渐应用在元素赋存状态的研究上,这些常用的统计方法主要包括相关分析、聚类分析和因子分析等。相关分析是根据元素间彼此的相关系数来判定元素的可能结合

态或赋存状态,聚类分析是根据适当统计量,用此衡量被研究元素间的相似或非相似程度,然后用适当方法进行归类,进而获取元素的赋存信息。因子分析是研究原始变量相关矩阵的内部结构,将许多变量组合为几个“因子”,这些因子可以看作是简化的新的变量,它们保留了原始变量中的相关信息和变异性,根据这些因子可探讨原始变量间的相关关系,进而提取有关元素的赋存信息。

数值计算方法是根据描述沉积物中重金属的结合和释放机制的几种模型,利用热力学原理和数据,用计算机来计算金属在沉积物和间隙水之间的分配和形态形成,从而预测和评价沉积物金属的毒性的一种方法。Chapman 等^[12]已经应用生物吸附位模型检验了不同化学系统中鱼的毒性,是比较有前途的方法之一。数值计算方法在应用时往往受到限制,例如土—水相的平衡假定是不切实际的,计算也受到形态常数信息的限制,大部分重金属的硫化物、多硫化物、硫醇和氨基酸的形成常数,及重金属与天然形成的铁、锰氧化物和有机物的表面络合常数均不能清楚地了解。尽管如此,热力学计算的使用频率仍很高,这是因为它对过程的解释是有效的。

此外,随着计算机技术的发展和相关软件的开发,计算机数值模型模拟在研究沉积物中重金属的存在形态和迁移转化过程方面也发挥出越来越重要的作用。

3 湖相沉积物重金属污染评价方法

湖相沉积物污染状况评价方法主要有以下几种:

(1) 地积累指数法。该方法由德国海登堡大学沉积物研究所的 Muller 教授提出^[13]。它不仅考虑了沉积成岩作用等自然地质过程造成的背景值的影响,而且也充分注意了人为活动对重金属污染的影响。因此,该指数不仅反映了重金属分布的自然变化特征,而且可以判别人为活动对环境的影响,是区分人类活动影响的重要参数。

(2) 污染指数法。污染指数法是一种较常用的方法,此法简单、直观。若以粘土质页岩为背景值,可反映该区域的元素富集及污染状况;若用当地的元素为背景值,整个剖面的变化较易反映污染强度和过程,这与地积累指数法有相似的意义。

(3) 铅基准法。此方法由 Finney^[14]提出,将沉积物的化学元素含量分为两部分,即背景值和超量。在一个沉积物的剖面中,某元素在某一深度的含量

与该深度处铝含量的比值为—常数。背景值的定义为在该常数时,该元素在剖面不同深度处含量的集合。超量为某元素在剖面某一深度沉积物样品中的实测含量与该深度的背景值之差,超量即为污染因素的影响。

(4)潜在危害生态指数法。潜在生态危害指数法可反映4方面情况:潜在生态危害指数应随污染程度的加大而增大;多种金属污染的沉积物的潜在生态危害指数应高于少数几种金属污染的沉积物;毒性高的金属应对潜在生态指数的数字有较大贡献;对金属污染敏感性大的水体应有较高的潜在生态危害指数。此方法不仅反映了沉积物遭受污染的程度,而且也表达了沉积污染物对生态环境的潜在危害。

(5)脸谱图法。脸谱图各个部位由18个变量组成,同时直观地反映出18个因子状态和变化。脸谱图法可以直观地反映出各个污染元素含量的大小,将剖面中各沉积层分别作出脸谱图,可反映各个污染元素在沉积物剖面中的变化过程。

(6)其他评价方法。其他还有二氧化钛富集法、污染负荷量法和金属通量比值法。二氧化钛富集法与铝基准法类似,引入了认为较稳定的元素做基准,因此较易受到做基准元素稳定性的干扰。污染负荷量法通过对污染负荷量的计算,得出污染物在沉积物中的沉积量。金属通量比值法则进一步说明了沉积物中污染物质的沉积速率,反映了人类活动对湖泊生态系统的污染程度,比值的變化过程也反映了污染强度的变化过程。

4 湖相沉积物重金属环境污染研究问题与展望

(1)国内湖相沉积物重金属研究仍相对薄弱。如湖相沉积物重金属主要来源于岩石及矿物风化的碎屑产物、大气降尘和人类活动等,但区分这几种来源所占的比例是件有意义但十分困难的工作。而且沉积物重金属的研究多集中于各种元素的总量,而重金属存在状态、迁移转化和城市重金属污染历史的研究较少,而且缺乏统一的标准,今后的研究要向标准化和定量化方向发展。

(2)湖相沉积物重金属如再次释放入水体将造成“二次污染”,形成更为严重的环境问题,因此沉积物重金属再释放的问题仍需深入的研究。要全面综合考虑氧化还原条件、吸附解吸、温度和季节变化、水体—沉积物系统pH值变化等多方面因素,在

内建立模拟实验以及计算机模型模拟是较为可取的方法。

(3)目前湖泊环境污染评价主要考虑氮、磷指标即“富营养化”问题,而忽视了水生动植物对重金属的累积与运移作用。水生动植物特别是食用鱼类中重金属的含量高低与人们生命健康息息相关,应予以充分重视。生物体对重金属的富集运移作用,以及用何种生物指标建立湖泊重金属污染的评价指标仍是目前急需解决的关键问题。生物对重金属富集运移作用的研究也将为重金属污染的生物修复提供理论依据。

(4)考虑到重金属环境污染研究的复杂性,大面积密集取样测试和数学上采用合适的方法是使沉积物重金属的研究更为准确和达到量化的重要方面。但目前正规不间断定位观测湖泊生态系统的野外研究站仅有太湖和武汉东湖,尚缺乏完善的湖泊水体生态环境监测网。因此,从机构设置、硬件设施配备、专业人员培训等各方面着手,建立健全湖泊水体生态环境监测网这一问题亟待解决。

参考文献(References):

- [1] Lucm a S N. Heavy m etals in the marine environm ent[J]. Science of Total Environm ent, 1983, 28, 1-22.
- [2] Ganbrell R P. Trace and toxic m etals in wetlands : A view[J]. Environm ent Quality, 1994, 23, 883-891.
- [3] 汤鸿霄.试论重金属的水环境容量[J].中国环境科学, 1985, 5(5): 38-43.
- [4] 王晓蓉,章惠珠,等.金沙江重金属在颗粒物中的分布及其基本特征[J].环境化学, 1982, 1(2): 140-146.
- [5] Di Toro. AVS predicts the acute toxicity of Cd and Ni in sedim ents[J]. Environm ent Sciences Technology, 1992, 26, 96-101.
- [6] Allen H E, Fu G, Deng B. Analysis of AVS and SEM for the estimation of potential toxicity in aquatic sedim ent[J]. Environm ent Toxic Chemical, 1993, 12, 1441-1453.
- [7] Tessier A, Campbell P R C. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace m etals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51, 844-851.
- [8] 毕春娟.潮滩植物根系重金属的时空分布规律及其生物有效性研究[D].上海:华东师范大学, 2001. 2-45.
- [9] Kurbatov M H, et al. J Phys Colloid Chem [J]. 1951, 55, 1170-1182.
- [10] Shum an LM, Hargrove W L. The effect of tillage on the distribution of m anganese, Copper, Iron, and Zinc in soil Fraction[J]. Soil Science Sociation Am erican of Journal, 1985, 49(5): 1117-1121.
- [11] Sing J P, Kawasra S P S, et al. Distribution and forms of Copper, iron, m anganese and zinc in calcareous soils of India[J]. Soil Science, 1988, 146(5): 359-365.

- [12] Chapman P M , Wang F W . Ecotoxicology of Metal in Aquatic Sediments : Binding and Release , Bioavailability , Risk Assessment and Remediation [J] . Canadian Journal of Fish Aquatic Sciences , 1999 , 55 : 221-2243 .
- [13] Muller. Chemiker Zeitung [J] .1981 , 105(52) .
- [14] Bruce P Finney. History of Pollution in the Southern California Bight :An update[J] . Environment Sciences Technology , 1989 , 23 :294-303 .

PROGRESS OF STUDIES ON THE ENVIRONMENTAL POLLUTION OF HEAVY METALS IN LAKE SEDIMENT

WANG Jing-ya , LI Ze-qin , CHENG Wen-ying , LUO Li

(College of Environmental and Civil Engineering , Chengdu University of Technology , Chengdu , 610059 , China)

Abstract : This paper summarized the progress of studies on the environmental pollution of heavy metals in lake sediment. It mainly discussed the research contents and the research methods in this field , and the evaluation methods of the environmental pollution of heavy metals in lake sediment. And then it pointed out weak links and future development directions in this research field , aiming at promoting further study in this field .

Key words : Lake sediment ; Heavy metals ; Environmental pollution .