

湖泊沉积物重金属赋存形态研究进展

毕斌¹, 卢少勇², 于亚军¹, 任珊珊¹, 郭李凯¹, 刘晓晖³

1. 山西师范大学地理科学学院, 临汾 041000

2. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 国家环境保护洞庭湖科学观测研究站, 北京 100012

3. 山东师范大学地理与环境学院, 济南 250014

摘要 综述了近年来湖泊沉积物重金属赋存形态的研究进展。总结了我国典型湖泊沉积物中重金属的形态赋存特征, 各湖泊可提取形态所占比例各异, 除 Pb、Cd (Pb 可提取态占 50% 以上, Cd 可提取态占 70% 以上) 外其他元素所占比重较小, 绝大部分以残渣态存在; 比较了沉积物中重金属形态不同连续提取方法 (Tessier、原始 BCR、改进的 BCR) 之间的差异以及存在的缺陷, 改进的 BCR 具有更好的提取效果、利用更广, 但也存在提取时间较长的缺陷, 利用超声波、微波辅助可加速提取、缩短提取时间; 阐述了影响重金属在沉积物中赋存形态的因素 (pH 值、氧化还原电位、粒度、有机质含量等); 归纳了基于赋存形态及生物毒性的各种评价方法之间的优缺点及适用范围; 展望了沉积物重金属形态的分析提取技术和评价方法。

关键词 湖泊; 沉积物; 重金属形态; 形态提取

随着工业化和城市化的发展, 中国生产和消费的重金属量显著增加, 导致重金属污染越来越严重^[1-2]。大量的重金属污染物通过大气沉降、废水排放、水土流失等途径进入水体, 最终汇集到湖泊沉积物中^[3-4], 在食物链的生物放大作用下, 成倍富集, 对人类、动植物及其他生物体形成持续性的潜在风险。

现有研究表明, 进入环境中的重金属元素的生物可给性和毒性及它们在生物体内、生态环境中的迁移转化过程与其在环境中的赋存形态密切相关^[5-8], 总量分析很难有效评价重金属的迁移特性和可能的潜在危害。但是, 目前中国沉积物重金属污染风险评价所涉及的评价指标主要集中在含量及空间分布, 赋存形态所占比例较小, 仅为 23.48%^[9], 所以探讨沉积物重金属的形态具有重要意义。

中国湖泊众多, 受人类活动影响较大, 其沉积物重金属污染历来受重视, 据陈明等^[9]统计, 中国水体沉积物重金属研究所涉及的水体中湖泊所占比例最高, 为 38%。本文总结我国典型湖泊沉积物重金属形态的差异, 介绍沉积物中重金属形态的提取方法, 归纳影响沉积物中重金属赋存形态的因素, 阐述基于赋存形态及生物毒性的评价方法, 继而展望沉积物重金属形态研究的方向。

1 中国典型湖泊沉积物重金属形态分布

众多关于湖泊沉积物重金属赋存形态的研究结果 (表 1) 表明: 中国各典型湖泊沉积物均受到不同程度的重金属污染。不同湖泊中可提取形态所占比例各异, 除 Pb、Cd (Pb 可提取态占 50% 以上, Cd 可提取态占 70% 以上) 外其他元素所占比重较小, 绝大部分以残渣态存在, 表明 Pb、Cd 迁移性较大, 对生物有较高的潜在生态风险。同一湖泊, 不同重金属元素可提取形态比例存在显著差异, 且有逐年递增的趋势, 具有较高的生物活性和潜在毒性, 应加强对沉积物重金属可提取形态的治理, 降低其释放风险和毒性; 枯水期各元素可提取形态均高于丰水期, 原因是沉积物中的重金属主要来自水体中重金属的沉降和底泥对水体中重金属的吸附^[22], 丰水期水量较大, 湖泊水流交换量也大, 使部分表层沉积物中的一些重金属悬浮颗粒物被带走, 还会有一部分进入上覆水体^[23]。不同类型湖泊中沉积物重金属可提取形态比例顺序为长江中下游湖泊 > 内陆湖泊 > 高原湖泊, 这是因为湖泊沉积物重金属形态会受其沉积环境的影响, 湖泊因地理位置不同, 动力条件及水质特征各异, 沉积物组成不同, 和重金属的结合能力也不尽相同; 且各地资源禀赋不同, 经济发展存在很大差异, 导致各类型湖泊沉积物重金属形态可提取态存在显著差异。

收稿日期: 2016-07-02; 修回日期: 2016-08-08

基金项目: 科技基础性工作专项 (FY110900); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (2012-YSKY-14); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2013ZX074101-014, 2012ZX074105-002); 国家自然科学基金青年基金项目 (41301304)

作者简介: 毕斌, 硕士研究生, 研究方向为湖泊流域重金属污染控制, 电子信箱: 630347747@qq.com; 卢少勇 (通信作者), 研究员, 研究方向为湖泊流域控源治河技术机理及其应用, 电子信箱: lushy2000@163.com; 于亚军 (共同通信作者), 副教授, 研究方向为区域环境与生态恢复, 电子信箱: yuyajun0211@126.com

引用格式: 毕斌, 卢少勇, 于亚军, 等. 湖泊沉积物重金属赋存形态研究进展[J]. 科技导报, 2016, 34(18): 162-169; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.18.022

表 1 典型湖泊表层沉积物重金属可提取态比例

Table 1 Percentages of heavy metals in the surface sediments of typical lakes

湖泊	Cu/%	Zn/%	Pb/%	Cd/%	Co/%	As/%	Ni/%	Cr/%	采样时间	文献
鄱阳湖	31.04	32.61	49.03	77.49	38.40	26.08	14.82	12.03	2001.1	[10]
	35.87	43.88	50.49	96.08	—	—	32.09	21.18	2007.9	[11]
洞庭湖	15.44	39.08	40.04	94.71	—	—	10.48	5.12	2008.3	[11]
	59.50	71.10	75.50	90.30	—	—	—	—	2011.8	[12]
太湖	63.00	63.00	55.00	—	—	—	65.00	—	2009.5	[13]
	52.86	27.11	45.23	58.78	—	—	—	22.11	2001.8	[14]
	76.00	34.79	68.00	94.72	—	—	79.00	9.85	2009.8	[11]
洪泽湖	8.27	26.19	44.40	98.20	—	—	24.75	6.60	2008.11	[11]
	40.53	65.55	70.97	91.60	56.54	26.46	32.20	26.25	2009.7	[15]
巢湖	45.75	73.22	70.22	85.04	—	—	36.37	17.01	2011.9	[16]
	47.22	30.11	70.31	97.90	—	—	31.06	8.84	2009.11	[17]
南四湖及入湖河流	29.31	54.67	44.79	—	—	—	32.42	30.53	2005.9	[18]
滇池	34.62	53.06	28.65	50.84	—	—	—	—	2008.12	[19]
	27.39	57.64	37.65	69.32	—	—	—	—	2008.10	[20]
玛纳斯湖(丰水期)	17.49	24.53	37.81	76.34	—	—	19.99	20.72	2012.5	[21]
玛纳斯湖(枯水期)	39.41	30.18	55.24	66.45	—	—	29.73	18.42	2012.10	[21]
乌伦古湖(丰水期)	44.76	42.55	50.59	88.70	—	—	33.41	17.98	2012.5	[21]
乌伦古湖(枯水期)	39.16	31.25	45.92	91.55	—	—	29.98	14.89	2012.10	[21]

注:表中“—”表示未检测。

2 沉积物中重金属形态的提取方法

对沉积物中重金属不同地球化学相的提取,有许多学者提出了不同的方法和流程,主要包括单级提取法和多级连续提取法。

2.1 单级提取法

单级提取法是利用某一提取剂直接溶解某一特定形态,如水溶态或可迁移态、生物可利用态等^[24]。该法简便,可直观了解沉积物受污染程度,并判断其对生态环境的潜在危害。适用于当其含量大大超过地球背景值时的污染调查。其萃取剂因样品的组成、性质、元素的种类而不同,主要有酸、螯合剂、中性盐和缓冲剂4类^[25]。

2.2 多级连续提取法

用酸性渐强的萃取剂针对重金属不同理化形态逐级提取颗粒物样品中不同有效性重金属元素,此方法的优点是可以得到在不同环境条件下重金属的含量,用以分别判断其污染程度和潜在危害性^[26-27]。当前常用的主要有 Tessier 提取

法^[28]、BCR 提取法^[29-30]及在此两种方法基础上的改进方法^[31-33],具体提取流程见表2。

Tessier 法、原始 BCR 法和改进的 BCR 法这3种方法的区别主要在于所用的提取试剂、具体的提取流程及个别形态的划分。Tessier 法、原始 BCR 法形态划分的区别在于,Tessier 法将原始 BCR 法的酸提取态分为可交换态和碳酸盐结合态,可还原态分为铁锰氧化物态和有机质硫化物结合态;具体提取流程的区别在于原始的 BCR 提取方法对提取的振荡、离心速度等细节做了详尽的描述,且增加了进行质量控制的标准物质 CRM601,可进一步提高实验的准确性。改进的 BCR 和原始的 BCR 的区别主要在于,改进的 BCR 明确了具体的反应温度(22±5)℃、(85±2)℃;将离心力增加了1倍;修正了进行质量控制的标准物质 CRM701,目前,改进的 BCR 3步提取法在中国得到了广泛的应用。

尽管 Tessier、原始 BCR 和改进 BCR 等系列连续提取法已被广泛应用,但提取时间相对较长,Tessier 方法需要5昼夜,

表2 逐级提取常见流程比较

Table 2 Comparison of some widely applied procedures of sequential extraction

步骤	Tessier	原始的BCR流程	改进BCR流程
酸提取态	可交换态 称1 g样品加8 mL 1 mol/L MgCl ₂ (pH=7), 室温搅拌1 h 残渣中加8 mL 1 mol/L	称1 g样品加40 mL 0.11 mol/L HOAc, 室温下振荡16 h, 1500 g下离心20 min	称1 g样品加40 mL 0.11 mol/L HOAc, (22±5)°C下振荡16 h, 3000 g下离心20 min
	碳酸盐结合态 NaOAc(HOAc调至pH=5), 室温搅拌5 h		
可还原态	铁锰(氢)氧化物态 残渣中加20 mL 0.04 mol/L NH ₂ OH·HCL和25% HOAc混合液, 96°C下适当搅拌6 h	残渣中加40 mL 0.1 mol/L NH ₂ OH·HCL(用HNO ₃ 调至pH=2), 室温下震荡6 h, 1500 g下离心20 min	残渣中加40 mL 0.5 mol/L NH ₂ OH·HCL(加25 mL 2 mol/L HNO ₃ 定容至1 L), (22±5)°C下振荡16 h, 3000 g下离心20 min
	可氧化态 有机质和硫化物结合态 残渣中加30 mL 0.02 mol/L HNO ₃ 和5 mL 30% H ₂ O ₂ (pH=2), 85°C下适当搅拌2 h; 加30 mL 30% H ₂ O ₂ , 85°C下搅拌3 h; 加5 mL 3.2 mol/L NH ₄ OAc和20% HNO ₃ 混合液, 室温连续搅拌0.5 h	残渣中加10 mL H ₂ O ₂ (pH值调至2~3), 保持室温1 h; 再加10 mL 加热85°C 1 h; 再加10 mL H ₂ O ₂ , 加热至85°C 1 h; 加50 mL 1 mol/L NH ₄ OAc(pH=2), 室温下震荡16 h; 1500 g下离心20 min	残渣中加10 mL H ₂ O ₂ (pH值调至2~3), 保持室温1 h; 加热至(85±2)°C 1 h; 再加10 mL H ₂ O ₂ , 加热至(85±2)°C 1 h; 加50 mL 1 mol/L NH ₄ OAc(pH=2), (22±5)°C下振荡16 h; 3000 g下离心20 min
残渣态	HF-HNO ₃ -HClO ₄ (体积比为1:3:2)消解, 离心过滤待测	残渣转移至Teflon盘, 加HF/HNO ₃ /HClO ₄ 混合液, 放在加热平台上消化	残渣中加3 mL蒸馏水、7.5 mL 6 mol/L HCl和2.5 mL 14 mol/L HNO ₃ ; 20°C下静置1夜, 逆流下煮沸2 h, 冷却并过滤
参照标准	无	沉积物CRM601	沉积物CRM701

BCR方法需要近50 h,且操作步骤比较繁琐,在一定程度上会对实验结果产生较大的误差。为了解决这个弊端,国内外相关学者做了大量的改进,西班牙学者Perez Cid等^[34]、英国学者Davidson等^[35]、巴基斯坦学者Arain等^[36]分别用聚焦的超声波或微波、常规超声和微波辅助加速上述提取方法;国内学者王宗芳^[37]、孙福生等^[38]也在该方面开展了相关研究。其结果表明,超声和微波辅助能有效缩短萃取时间,且微波辅助的效果更佳。此外,周笑怡等^[24]在分析比前人研究成果的基础上,提出了“三态法”,将沉积物重金属形态分为易生物利用态重金属、可生物利用态重金属和不可生物利用态重金属,此方法操作步骤简单、分析效果良好,为沉积物重金属形态分析提供了一种新的方法。

3 沉积物中重金属形态的影响因素

沉积物中重金属赋存形态并非一成不变,各形态间会随其沉积环境变化而转化。此过程归纳为4个主要理化作用过

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^[35],这些过程常见影响因子有pH值、氧化还原电位、粒度、盐度、有机质含量,都影响重金属在沉积物中的赋存形态。

pH值影响沉积物对重金属离子的吸附能力,其值变化会导致沉积物中重金属形态的重分配^[25]。当pH值降低时,沉积物中重金属释放率增加,碳酸盐结合态转化为交换态或可溶态,转折点的pH值为4~5^[39-40];当pH值升高时,交换态、水溶态含量减少,有机物结合态含量则增加^[41]。关于pH值对重金属的生物毒性与有效性的影响,Meador^[42]认为重金属的生物毒性会随着pH值的降低而降低,但也有实验表明pH值的大小顺序正好与重金属的毒性与生物有效性的强弱顺序相反^[43-44]。

沉积物中氧化还原电位(Eh)反映沉积物的氧化还原条件,Eh的高低直接影响铁、锰、硫等元素的价态及有机质的分解。Eh较高时,导致有机质分解、硫离子氧化及铁锰水合氧

化物增多,使部分有机物结合态重金属被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水中,并随 Eh 增大,释放量增多。Eh 较低时,沉积物重金属铁锰氧化物结合态减少,可交换态重金属形成难溶的重金属硫化物,硫化物加强,重金属在沉积物中发生沉积和固定^[45],释放量减少。

沉积物粒度能反映沉积物矿物组成、比表面积和表面自由能差异^[46],粒度越小,其表面自由能越大,对重金属的吸附能力越强,研究表明:沉积物粒度越小重金属有机质结合态与残渣态占比越大,粒径越高,可溶态及碳酸盐结合态含量则较低^[47]。

总有机碳(TOC)含量影响重金属在沉积物中的迁移转化,Riise 等^[48]认为颗粒有机质携带是重金属迁移的主要途径,另有研究表明,沉积物中有机物及硫化物结合态重金属与总有机碳(TOC)含量呈正相关^[49],因沉积物中有机质与游离形态重金属结合,使有机物及硫化物结合态重金属含量增加,降低重金属的生物毒性。此外,溶解性有机质对重金属形态的变化、生物有效性及毒性起着重要作用^[50-51],李雨清等^[52]研究表明,碳酸盐结合态的含量与富里酸的含量呈反比,有机硫化物结合态的含量与富里酸的含量呈显著正相关。

一些研究表明:沉积物中酸性可挥发性硫化物(AVS)也影响重金属形态转化,对沉积物与间隙水间的重金属再分配起决定作用^[53]。一些观点认为,还原条件下,沉积物中 S²⁻可与孔隙水中许多 2 价重金属离子结合形成难溶金属硫化物,

将重金属离子束缚于沉积物;氧化条件下,与 AVS 结合的重金属因硫化物被氧化而释放,可能危害水环境^[54-55]。

4 沉积物中重金属形态风险评价

目前,国内外学者提出多种基于重金属形态的生态风险评价方法,包括次生相与原生相分布比值法^[4,56]、次生相富集系数法^[57]、风险评价法^[58-60]、生物效应浓度法^[61]、基于 AVS/SEM 比值法^[62]等,因基于不同理论基础和实验方法,使各评价方法间存在较大的差异并各具有其特有的应用范围和局限性,如表 3 所示。基于不同的应用目的及地域可接受风险水平存在差异,在风险评价中采用的风险标准各异,至今没有统一的评价方法。陈春霄等^[4]用次生相与原生相分布比值法评价了太湖竺山湾沉积物中重金属形态的潜在生态风险,结果表明: Ni、Cu 和 Pb 在表层 5 cm 沉积物中基本介于中度污染和重度污染之间,在 5~10 cm 介于轻度污染和重度污染之间。刘恩峰等^[63]用次生相富集系数法评价了南四湖及入湖河流表层沉积物中重金属形态的潜在风险,结果表明 Cr、Cu、Ni、Zn 具有较高的潜在生态风险;孔令昊等^[60]用风险评价法分析了泗河表层沉积物重金属形态生态风险,镉和锰表现出高风险水平,铜为中等风险水平,汞、砷、铅、铬、镍和锌大多为低风险水平;杨常亮等^[64]基于 AVS/SEM 比值法对阳宗海表层沉积物中重金属的生物有效性进行评估,各采样点 AVS/SEM < 1,表明阳宗海表层沉积物中重金属不会对生物产生不良影响。

表 3 基于重金属形态的风险评价方法对比

Table 3 Comparison of methods for the evaluation of heavy metals based on the morphological risk

评价方法	优点	局限性	文献
次生相与原生相分布比值法	能够得到人为污染与自然污染比例,能区分人为污染贡献的大小	只对小范围内的同源沉积物评价有较好的效果	[4]、[56]
次生相富集系数法	消除了区域差异的影响,从来源、化学活性、生物可利用性考虑沉积物重金属污染程度,能够应用于具有异源沉积物的较大范围区域	需要具有当地清洁区的次生相与原生相分布的比值作参比,降低了方法的可使用程度	[57]
风险评价法	可以反映生物可给性和毒性及重金属在生物体内、生态环境中的迁移转化过程	当有机质态和硫化物态在次生相中占绝对优势时,用基于形态学的污染评价得出的结论可信度较低	[58]~[60]
生物效应浓度法	在多种独立研究结果的基础上,为可能引起负面生物效应的重金属浓度确定了一个范围,而不是一个单一的数值,更科学、直观、可靠	要求有大量的沉积物化学及相应生物效应的大量数据;没有考虑生物富集与放大作用和由此产生的负面生物效应	[61]
基于 AVS/SEM 比值法	可以解释厌氧沉积物中重金属产生生物毒性的原因	不能评价规定(Cd、Cu、Pb、Ni 和 Zn)以外的二价金属离子的毒性	[62]

5 展望

虽目前关于沉积物重金属赋存形态的研究有很多,但大多只局限于调查和实验室分析阶段,应用于工程的少见,需进一步加强工程实践,选用具体工程措施降低有效态占比,降低沉积物重金属的生物有效性。

重金属化学形态分析技术受到提取剂和检测仪器的影响,具有一定局限性,各形态的提取方法和过程尚无统一标准,导致许多数据缺乏可比性。因此,发展先进的检测仪器,规定统一的提取方法是今后的主要发展方向。

通常,在采集沉积物样品后,需经过风干、研磨等处理过程后再进行重金属的形态分析,这些过程会影响沉积物的性质,原有的沉积环境已经发生变化(如氧化还原电位),并不能反映真实的形态分布,应发展现场检测的技术,以便反映真实的污染水平。

有关沉积物重金属形态的生物有效性及评价方法基于不同的理论基础和实验方法,它们之间的相互联系和对应关系仍缺少研究,而不同学者在不同地区往往采用某一种方法进行沉积物重金属形态风险评价,因此这些评价结果难以对比,采用单一方法的评价结果也可能具有较大的片面性。今后应加强沉积物重金属形态及生物有效性研究,并建立相应统一的评价标准,以期更好治理水体重金属污染。

各种重金属元素的毒性系数是不同的,且同一重金属元素不同形态的生物有效性及毒性也不一样,但是目前基于重金属形态的评价方法都没有涉及元素以及各形态的毒性系数,需进一步改进。

国内外关于沉积物重金属赋存形态影响因素的研究虽已取得一定进展,但局限于沉积物与水体的理化性质。随社会进步,一些新型持久性污染物入湖,湖泊污染趋向于复合污染,今后应加强对其他污染物对沉积物重金属赋存形态的影响研究。

参考文献(References)

[1] He B, Yun Z J, Shi J B, et al. Research progress of heavy metal pollution in China: Sources, analytical methods, status, and toxicity[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(2):134-140.

[2] Wu Y, Wang S X, Streets D G, et al. Trends in anthropogenic mercury emissions in China from 1995 to 2003[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40: 5312-5318.

[3] Feng H, Han X F, Zhang W G, et al. A preliminary study of heavy contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization[J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 49: 910-915.

[4] 陈春霄, 姜霞, 郑丙辉, 等. 太湖竺山湾沉积物重金属形态分析及风险评价[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(6): 177-182.
Chen Chunxiao, Jiang Xia, Zheng Binghui, et al. Heavy metals in sediment of Lake Taihu's Zhushan Bay chemical speciation and risk evaluation[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(6): 177-182.

[5] Baeyens W, Monteny F, Leermakers M, et al. Evaluation of sequential extractions on dry and wet sediments[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 376(6): 890-901.

[6] Kwon Y T, Lee C W. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation[J]. Microchemical Journal, 2001, 70(3): 255-264.

[7] 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[J]. Journal of Hydrology, 2005, 312(1): 14-27.

[8] Akcay H, Oguz A, Karapire C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments[J]. Water Research, 2003, 37(4): 813-822.

[9] 陈明, 蔡青云, 徐慧, 等. 水体沉积物重金属污染风险评价研究进展[J]. 生态环境学报, 2015, 24(6): 1069-1074.
Chen Ming, Cai Qingyun, Xu Hui, et al. Research progress of risk assessment of heavy metals pollution in water body sediments[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(6): 1069-1074.

[10] 张大文, 罗林广, 张莉, 等. 鄱阳湖表层沉积物中砷及重金属赋存形态及其潜在生态风险[J]. 长江流域资源与环境, 2014, 23(8): 1132.
Zhang Dawen, Luo Linguang, Zhang Li, et al. Spatial distributions and risk assessment of dissolved heavy metals in Poyang Lake[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2014, 23(8): 1132.

[11] 刘嘉妮. 中国五大淡水湖沉积物中重金属的污染特征及评价[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2011.
Liu Jiani. Character and assessment of heavy metals in the sediments from five biggest fresh water lake[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2011.

[12] 秦延文, 张雷, 郑丙辉, 等. 太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征[J]. 环境科学, 2012, 33(12): 4291-4299.
Qin Yanwen, Zhang Lei, Zheng Binghui, et al. Speciation and pollution characteristics of heavy metals in the sediment of Taihu Lake[J]. Environmental Science, 2012, 33(12): 4291-4299.

[13] 陈春霄, 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.
Chen Chunxiao, Jiang Xia, Zhan Yuzhu, et al. Speciation distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Taihu Lake[J]. China Environmental Science, 2011, 31(11): 1842-1848.

[14] 袁旭音, 王爱华, 许乃政. 太湖沉积物中重金属的地球化学形态及特征分析[J]. 地球化学, 2004, 33(6): 611-618.
Yuan Xuyin, Wang Aihua, Xu Naizheng. Chemical partitioning of heavy metals and their characteristics for sediments from Lake Taihu [J]. Geochimica, 2004, 33(6): 611-618.

[15] 余秀娟. 巢湖沉积物重金属质量基准的研究[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2012.
Yu Xiujuan. Study on the quality standard of heavy metals in sediments of Chaohu Lake[D]. Wuhu: Anhwei Normal University, 2012.

[16] 余秀娟, 霍守亮, 咎逢宇, 等. 巢湖表层沉积物中重金属的分布特征及其污染评价[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 439-450.
Yu Xiujuan, Huo Shouliang, Zan Fengyu, et al. Distribution characteristics and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of Chaohu Lake, China[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(2): 439-450.

[17] 孔明, 董增林, 晁建颖, 等. 巢湖表层沉积物重金属生物有效性与生态风险评价[J]. 中国环境科学, 2015, 35(4): 1223-1229.
Kong Ming, Dong Zenglin, Chao Jianying, et al. Bioavailability and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Chaohu Lake[J]. China Environmental Science, 2015, 35(4): 1223-1229.

- [18] 刘恩峰, 沈吉, 杨丽原, 等. 南四湖及主要入湖河流表层沉积物重金属形态组成及污染研究[J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1377-1383.
Liu Enfeng, Shen Ji, Yang Liyuan, et al. Chemical fractionation and pollution characteristics of heavy metals in the sediment of Nansihu Lake and its main inflow rivers, China[J]. Environmental Science, 2007, 28(6): 1377-1383.
- [19] 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.
Lu Shaoyong, Jiao Wei, Jin Xiangcan, et al. Speciation of heavy metals in sediments from inner lakeside belt of Lake Dianchi[J]. China Environmental Science, 2010, 30(4): 487-492.
- [20] 焦伟, 卢少勇, 李光德, 等. 滇池湖滨带沉积物重金属形态特征及生态风险研究[J]. 安全与环境学报, 2010(5): 93-97.
Jiao Wei, Lu Shaoyong, Li Guangde, et al. Speciation and ecological risk of heavy metals in sediments from lakeside belt of Dianchi Lake [J]. Journal of Safety and Environment, 2010(5): 93-97.
- [21] 黄雅婷. 新疆典型湖泊沉积物中重金属的形态分布及其环境污染评价[D]. 石河子: 石河子大学, 2014.
Huang Yating. Distribution and speciation of heavy metals and environmental pollution assessment in sediments of typical areas, Xinjiang [D]. Shihezi: Shihezi University, 2014.
- [22] 王钦, 丁明玉, 张志浩, 等. 太湖不同湖区沉积物重金属含量季节变化及其影响因素[J]. 生态环境, 2008, 17(4): 1362-1368.
Wang Qin, Ding Mingyu, Zhang Zhihao, et al. Seasonal varieties and influential factors of heavy metals in sediments of Taihu Lake[J]. Ecology and Environment, 2008, 17(4): 1362-1368.
- [23] 黄小荣, 许薇薇, 徐荆棘. 南通河滩沉积物重金属的季节性变化研究[EB/OL]. 北京: 中国科技论文在线[2007-10-09]. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/200710-77>.
Huang Xiaorong, Xu Weiwei, Xu Jingji. Study on the seasonal differences of some heavy metals in the sediments from Nantong, Jiangsu province[EB/OL]. Beijing: Sciencepaper Online[2007-10-09]. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/200710-77>.
- [24] 周笑怡. 重金属形态分析方法学研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2006.
Zhou Xiaoyi. Methodology on heavy metal speciation analysis[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2006.
- [25] 汪玉娟, 吕文英, 刘国光, 等. 沉积物中重金属的形态及生物有效性研究进展[J]. 安全与环境工程, 2009, 16(4): 27-29.
Wang Yujuan, Lü Wenyong, Liu Guoguang, et al. Progress in research on heavy metal speciation and bioavailability in sediment[J]. Safety and Environmental Engineering, 2009, 16(4): 27-29.
- [26] Das Arabinda K, Chakraborty Ruma, Cervera M Luisa, et al. Metal speciation in solid matrices[J]. Talanta, 1995, 42(8): 1007-1030.
- [27] 冯素萍, 鞠莉, 沈永, 等. 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.
Feng Suping, Ju Li, Shen Yong, et al. Study on speciation analysis method of heavy metal in sediments[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2006, 15(4): 72-74.
- [28] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [29] Quevauviller P. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis standardization[J]. Trends in Analytical Chemistry, 1998, 17(5): 289-298.
- [30] Quevauviller P, Lopez Sanchez J F, Rubio R, et al. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure[J]. Science of the Total Environment, 1997, 205(2/3): 223-234.
- [31] Davidson C M, Thomas R P, McVey 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.
- [32] Hall G E M, Vaive J E, Beer R, et al. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1996, 56(1): 59-78.
- [33] Hall G E M, Pelchat P. Comparability of results obtained by the use of different selective extraction schemes for the determination of element forms in soils[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1999, 112(1/2): 41-53.
- [34] Benita Perez Cid, Isela Lavilla, Carlos Bendicho. Use of ultrasonic energy for shortening the sequential extraction of metals from river sediments[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1999, 73(2): 79-92.
- [35] Davidson C M, Delevoye G. Effect of ultrasonic agitation on the release of copper, iron, manganese and zinc from soil and sediment using the BCR three-stage sequential extraction[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2001, 3(4): 398-403.
- [36] Arain M B, Kazi T G, Jamali M K, et al. Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1): 998-1006.
- [37] 王宗芳, 刘丽丽, 孙福生. 超声波萃取法用于沉积物中重金属的形态分析[J]. 重庆环境科学, 2009, 2(2): 12-15.
Wang Zongfang, Liu Lili, Sun Fusheng. Application of ultrasonic extraction for speciation analysis of heavy metal in sediments[J]. Environment and Ecology in the Three Gorges, 2009, 2(2): 12-15.
- [38] 孙福生, 印娜, 刘丽丽. 应用微波能量快速分析水体沉积物中重金属化学形态[C]/2009 重金属污染监测、风险评估及修复技术高级研讨会论文集. 青岛: 中华环保联合会, 2009.
Sun Fusheng, Yin Na, Liu Lili. Rapid analysis of chemical speciation of heavy metals in sediments by microwave energy[C]//Proceedings of the 2009 Symposium on Heavy Metal Pollution Monitoring, Risk Assessment and Repair Technology. Qingdao: All-China Environment Federation, 2009.
- [39] Ahmed E, Agiza H N, Hassan S Z. On modelling advertisement in Cournot duopoly[J]. Chaos, Solitons & Fractals, 1999, 10(7): 1179-1184.
- [40] 祝云龙, 姜加虎. 湖泊湿地沉积物重金属污染的研究现状与进展[J]. 安徽农业科学, 2010(22): 11902-11905.
Zhu Yunlong, Jiang Jiahua. Research status and progress of heavy metal pollution in sediments of lake wet land[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010(22): 11902-11905.
- [41] Calmano W, Hong J, Förstner U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential [J]. Water Science and Technology, 1993, 28: 223-235.
- [42] Meador J P. The interaction of pH, dissolved organic carbon, and total copper in the determination of ionic copper and toxicity[J]. Aquatic Toxicology, 1991, 19(1): 13-31.
- [43] Gerhardt A. Review of impact of heavy metals on stream invertebrates with special emphasis on acid conditions[J]. Water Air & Soil Pollution, 1993, 66(3/4): 289-314.
- [44] 谢鸿志, 胡友彪. 不同 pH 条件对城市污泥中重金属生物有效性的影

- 响[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(5): 2163-2164.
- Xie Hongzhi, Hu Youbiao. Effects of different pH conditions on bio-availability of heavy metals in municipal sludge[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(5): 2163-2164.
- [45] 任平, 王小庆. 沉积物中重金属元素的来源及其含量的影响因素[J]. 洛阳工业高等专科学校学报, 2005, 15(3): 16-27.
- Ren Ping, Wang Xiaoqing. The source of the heavy metal in the sediment and the factors effectting its content[J]. Journal of Luoyang Technology College, 2005, 15(3): 16-27.
- [46] Chen J S, Wang F Y, Li X D, et al. Geographical variations of trace elements in sediments of the major rivers in eastern China[J]. Environmental Geology, 2000, 39(12): 1334-1340.
- [47] Murray K S, Cauvet D, Lybeer M, et al. 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.
- [48] Riise G. Transport of NOM and trace metals through macropores in the Lake Skjervatjern catchment[J]. Environment International, 1999, 25(2): 325-334.
- [49] 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.
- Wang Hai, Wang Chunxia, Wang Zijian. Speciation and pollution characteristics of heavy metals in the sediment of Taihu Lake[J]. Environmental Chemistry, 2002, 21(5): 430-435.
- [50] 胡释尹, 李非里, 方小满. 溶解性有机质对自然水体中重金属生物有效性评价的影响[J]. 环境科学与技术, 2016(1): 27-31.
- Hu Shiyin, Li Feili, Fang Xiaoman. Effect of dissolved organic matter in evaluating heavy metals bioavailability in natural water[J]. Environmental Science & Technology, 2016(1): 27-31.
- [51] Inaba S, Takenaka C. Effects of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper for lettuce sprouts[J]. Environment International, 2005, 31(4):603-608.
- [52] 李雨清, 何江, 吕昌伟, 等. 富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(3): 1008-1015.
- Li Yuqing, He Jiang, Lü Changwei, et al. Effects of fulvic acid on absorption and form distribution of heavy metals on sediments[J]. Environmental Science, 2016, 37(3): 1008-1015.
- [53] 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.
- Liu Jingchun, Yan Chonglin, Hu Jun. A review on the studies of acid-volatile sulfide in aquatic sediments[J]. Acta Ecologica Sinica, 2004, 24(4): 812-818.
- [54] Pesch C E, Hansen D J, Boothman W S, et al. 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.
- [55] 方涛, 刘剑彤, 张晓华, 等. 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.
- Fang Tao, Liu Jiantong, Zhang Xiaohua, et al. Influence of acid-volatile sulfides on adsorption and release of heavy metals in lake and river sediments[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(3): 324-328.
- [56] 丁喜桂, 叶思源, 高宗军. 近海沉积物重金属污染评价方法[J]. 海洋地质动态, 2005, 21(8): 31-36.
- Ding Xigui, Ye Siyuan, Gao Zongjun. Assessment method of heavy metal pollution in offshore sediments[J]. Marine Geological Dynamics, 2005, 21(8): 31-36.
- [57] 霍文毅, 黄凤茹, 陈静生, 等. 河流颗粒物重金属污染评价方法比较研究[J]. 地理科学, 1997, 17(1): 81-86.
- Huo Wenyi, Huang Fengru, Chen Jingsheng, et al. Comparative study on assessment methods of heavy metal pollution in river particulate matter[J]. Geography Science, 1997, 17(1): 81-86.
- [58] Perin G, Craboledda L, Lucchese M, et al. Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination[J]. Heavy Metals in the Environment, 1985, 2: 454-456.
- [59] Jain C K. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India[J]. Water Research, 2004, 38(3): 569-578.
- [60] 孔令昊, 杨丽原, 王龙凤, 等. 泗河表层沉积物重金属形态分布特征及风险分析[J]. 有色金属工程, 2013, 3(5): 45-49.
- Kong Linghao, Yang Liyuan, Wang Longfeng, et al. The Si River sediment heavy metals speciation distribution characteristics and risk analysis[J]. Nonferrous Metal Engineering, 2013, 3(5): 45-49.
- [61] 陈云增, 杨浩, 张振克, 等. 淡水沉积物环境质量基准差异分析[J]. 湖泊科学, 2005, 17(3): 193-201.
- Chen Yunzeng, Yang Hao, Zhang Zhenke, et al. Difference analysis of environmental quality standard of fresh water sediment[J]. Lake Science, 2005, 17(3): 193-201.
- [62] Ankley G T, Phipps G L, Leonard E N, et al. Acid-volatile sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1991, 10: 1299-1307.
- [63] 刘恩峰, 沈吉, 杨丽原, 等. 南四湖及主要入湖河流表层沉积物重金属形态组成及污染研究[J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1377-1383.
- Liu Enfeng, Shen Ji, Yang Liyuan, et al. Nansi Lake and its main inflow rivers and forms of heavy metals in surface sediments pollution research[J]. Environment Science, 2007, 28(6): 1377-1383.
- [64] 杨常亮, 陈桂明, 李世玉, 等. 阳宗海沉积物中重金属生物有效性评估[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1191-1199.
- Yang Changliang, Chen Guiming, Li Shiyu, et al. Bioavailability assessment of heavy metals in the sediments of Yang Zong Lake[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(3): 1191-1199.

Research progress on the speciation of heavy metals in lake sediments

BI Bin¹, LU Shaoyong², YU Yajun¹, REN Shanshan¹, GUO Likai¹, LIU Xiaohui³

1. College of Geography Sciences, Shanxi Normal University, Linfen 041000, China
2. State Environmental Protection Scientific Observation and Research Station for Lake Dongtinghu, State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
3. Institute of Geography and Environment, Shandong Normal University, Jinan 250014, China

Abstract This paper reviews the recent research advances in heavy metal speciation in the sediments of lakes, and summarizes the morphological speciation characteristics of heavy metals in sediments from typical lakes in China. The percentages of heavy metals that can be extracted from sediments are different: the extractable Pb accounts for more than 50%, extractable Cd for more than 70%, and other extractable elements for much small percentages, most of which are in residual states. Different continuous extraction methods including Tessier, original BCR and improved BCR are compared. It is shown that the improved BCR has the best extraction effect, thus is being used widely, but its shortcoming is long extraction time. Using ultrasonic and microwave assisted method can greatly shorten the extraction time. The paper also describes the factors that influence heavy metal speciation in sediments, such as pH, oxidation reduction potential, particle size, organic matter content, etc. The advantages, disadvantages and applicable scopes of various evaluation methods are discussed based on speciation and biotoxicity. Finally, future extraction and analysis technology for heavy metal speciation in sediments and corresponding evaluation methods are prospected.

Keywords lake; sediment; heavy metal speciation; morphology extraction

(责任编辑 王媛媛)