



华夏英才基金学术文库



北京大学地理科学丛书

陶 澍 骆永明 曹 军 刘文新 黄 艺 / 著

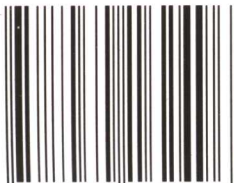
水生与陆生生态系统 中微量金属的形态与 生物有效性



科学出版社

www.sciencep.com

ISBN 7-03-016249-8



9 787030 162496 >

ISBN 7-03-016249-8

定 价：49.00 元



华夏英才基金学术文库



北京大学地理科学丛书

水生与陆生生态系统中微量金属的 形态与生物有效性

陶 澍 骆永明 曹 军 刘文新 黄 艺 / 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书重点围绕鱼鳃和植物根际两个典型微环境界面,以铜、镉、铅、锌等元素为代表性金属污染物,系统介绍了作者在水体和土壤中微量金属的赋存形态及其与生物有效性关系方面的研究成果。这些研究在理论上具有鲜明的学科交叉特点,在方法上运用了诸如现场采样分析、室内暴露试验、微环境实验模拟、数学模型和计算机模拟等多种研究手段。

书中介绍的内容是作者十余年来在该领域研究成果中的重要部分,均为第一手研究资料,可供环境地理学、环境土壤学、环境地球化学、环境化学和生态毒理学等学科研究者和管理者参考。

图书在版编目(CIP)数据

水生与陆生系统中微量金属的形态与生物有效性/陶澍等著. —北京:科学出版社,2006

(北京大学地理科学丛书)

ISBN 7-03-016249-8

I. 水… II. 陶… III. 生态系统-金属-形态-研究 IV. Q147

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 105287 号

责任编辑:朱海燕 刘卓澄/责任校对:鲁 素

责任印制:钱玉芬/封面设计:高海英

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年5月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2006年5月第一次印刷 印张:19 1/4

印数:1—1 500 字数:439 000

定价:49.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《北京大学地理科学丛书》编委会

(按姓氏音序排列)

顾问编委：陈昌笃 陈静生 陈述彭 承继成 崔海亭
崔之久 侯仁之 胡兆量 刘昌明 陆大道
童庆禧 吴传钧 叶大年 郑 度

主 编：周一星

副 主 编：蔡运龙 方精云 陶 澍 周力平

编 委：陈秀万 冯长春 韩光辉 吕 斌 莫多闻
唐晓峰 王缉慈 王学军 王仰麟

学术秘书：曹广忠 李有利

《北京大学地理科学丛书》序

正如所有现象都在时间中存在而有其历史一样,所有现象也在空间中存在而有其地理,地理和历史是我们了解世界不可或缺的两个重要视角。以人类环境、人地关系和空间相互作用为主要研究对象的地理学,是一门包容自然科学、人文社会科学和工程技术科学的综合性学科,已建立了相当完整而独特的学科体系。钱学森院士倡导建立地理科学体系,认为地理科学是与自然科学、社会科学、数学科学、系统科学、思维科学、人体科学、文艺理论、军事科学、行为科学相并列的科学部门,将地理学推向了一个新的境界。

地理学的研究与教学涉及从环境变化到社会矛盾的广阔领域,其价值源自地理学对地球表层特征、结构与演化的研究,对自然与人文现象在不同地方和区域空间相互作用的过程及其影响的研究。处理这些问题虽远远超出任何一门学科的能力与见识,但这些问题都包含着地理学的基本方面。

对认识和解决当今世界许多关键的问题,例如经济增长、环境退化、全球变化、城市和区域发展、民族矛盾、全球化与本土化、人类健康、全民教育等,地理学都作出了特殊的贡献。地理学对于科学发展观的树立,对于统筹人与自然、统筹城乡发展、统筹区域发展、统筹经济与社会发展、统筹全球化与中国特色思想的普及,起到了独特的作用。它在满足国家社会经济发展对科学技术的若干重大需求上,已经发挥并将继续发挥越来越重要的作用。

当前人类面临的许多重大问题还没有得到根本解决,这与我们认识上的缺陷有很大关系,其中包括地理认识的缺陷。无论在世界尺度、国家尺度、区域尺度,还是地方尺度和个体尺度,对许多问题的决策过程尚不能充分驾驭地理复杂性,存在一些“地理空白”,这使得在达到经济繁荣和环境可持续的双重目标方面,乃至在个人健康发展方面,都可能要付出高昂的代价。

因此,加强地理研究和教育,提高地理学者自身、决策者以至广大民众的地理学认识和能力,是摆在地理学界面前的一项崇高职责,任重道远。北京大学的地理学工作群体也义不容辞。

北京大学的地理学可以追溯到 19 世纪末京师大学堂设立的地理教学计划,可惜由于诸多原因,这个计划未能实施。1929 年清华大学成立地理学系,后因增加地质学研究而改名为地学系。抗日战争期间,北大、清华、南开三校合称西南联合大学,北大地质学系与清华地学系合并,并增设气象学研究,称地质地理气象学系。抗日战争胜利后,恢复了北京大学、清华大

学、南开大学。并在清华大学设地学系、气象学系,地学系下设地质组和地理组。1952年全国院系调整,由清华大学地学系地理组和燕京大学部分教员联合成立北京大学地质地理系。先设自然地理学专业,1955年、1956年、1994年、1997年相继设立地貌学、经济地理学、环境学、地图学与地理信息系统专业,成为国内地理专业和方向、硕士点、博士点和重点学科最多的地理系。1978年国家改革开放之始,北京大学撤销地质地理学系,分别成立地质学系和地理学系。1984年北京大学以地理系遥感教研室为基础成立了遥感技术与应用研究所(1994年易名遥感与地理信息系统研究所),1988年地理系为了充分体现为国家社会经济发展服务的工作实质和适应招生的需要,采用双名法,在国内称“城市与环境学系”,在国际上称 Department of Geography,并逐步形成了人文地理(人文地理、历史地理、城市规划、区域经济)—自然地理(综合自然地理、环境地学、地貌与第四纪)—地理信息科学“三足鼎立”的格局,发展欣欣向荣。

“北大是常为新的”,北大的地理学也是常为新的。顺应科学发展和社会需要,北大地理学在不同历史时期相继率先开拓出综合自然地理、城市规划、环境保护、遥感等重要方向。进入21世纪,北京大学进行院系调整,原地理系主体进入了环境学院,形成资源与环境地理学系、城市与区域规划系、生态学系、历史地理研究所四个研究和教学实体,遥感和地理信息系统进入了地球与空间科学学院。北大地理学科在新的组织框架下,以地理科学研究中心为纽带,继续高举地理学大旗,促进北京大学地理科学整体水平的提高,推动北大地理学与国内外同仁的学术交流与合作,为建成一流的地理学教学与科研基地而努力。

作为实现上述目标的一种途径,我们与科学出版社合作推出《北京大学地理科学丛书》,至今已陆续出版了多部著作,并且一再重印,表明它确实符合学界和社会的需求,并逐步形成了自己的品牌。我们将继续把这件很有意义的事情做得更大,做得更好。兼收并蓄是北大的传统,我们欢迎国内外同仁也能加盟。

北京大学地理科学研究中心

2004年6月5日

前 言

作为一类重要的污染物,微量金属始终是环境科学界关注的对象。研究者们历经数十年工作,获得了关于微量金属来源、分布、行为和归趋的大量知识。近年来更多人将目光转移到了了解这些微量金属对生态系统和人类健康的危害方面。

污染物进入生物体是产生毒害的必要前提,但环境中的污染物并非在任何情况下都可以被生物吸收。正因为如此,关于微量金属生物有效性的研究已成为当前国际环境科学领域关注的热点之一。由于有些微量金属兼具营养元素和污染物双重特性,因此关于它们生物有效性的研究较其他有毒污染物更容易受到关注,目前取得的成果也相对较多。由于生物有效性研究必然涉及到污染物在不同环境中的赋存形态,因此金属生物有效性研究的核心内容之一便是探讨形态与有效性之间的关系。与生物有效性相比,对各种环境中微量金属的形态的研究起步较早,取得的许多成果为深入开展生物有效性研究奠定了重要的理论和方法学基础。例如,游离离子模型和其后的生物配位模型的建立从理论上阐明了生物有效形态与生物吸收的定量关系,化学连续提取方法为固相介质形态定义和相应的生物吸收研究提供了便利的操作手段。

自然环境中生物种类繁多,对污染物的吸收途径各不相同。尽管如此,从动植物对污染金属吸收的主要途径和通过食物链传递对人体健康影响的角度考虑,本书重点介绍的植物根系吸收和鱼鳃吸收具有非常重要的意义。事实上,这也是国内外研究者比较关心的两种途径。虽然植物根系对土壤中微量金属的吸收与鱼鳃对水体中污染物的摄入具有完全不同的特点,但它们都涉及到不同赋存形态微量金属在界面微环境的行为,至少在这一方面是相同的。

本书尽笔者所能,尝试系统总结所在研究组多年来在微量金属形态与生物有效性方面的研究成果。研究重点是以铜、镉、铅、锌等微量金属在环境水相和固相(土壤和沉积物)中的赋存形态对鱼鳃或植物根系吸收的生物有效性,以及影响形态和有效性的各种因素。书中介绍的内容基本是笔者在研究中获得的第一手资料。研究涉及的手段包括现场采样分析、室内暴露实验、微环境模拟研究、数学模型和模拟以及计算机模拟等。其中,许多研究结论经由不同手段和方法多方验证。虽然许多相关成果已分别在国内外多种学术刊物上陆续发表,但本书是在对数据进行进一步深入分析的基础上,对主要研究成果进行补充和修订后,系统归纳而成的。

本书重点探讨水生和陆生生态系统中微量金属形态与其生物有效性之间的相互关系。在这样的关系中,研究者一般更加关注前者对后者的影响,即不同形态金属具有不同的生物有效性。然而,越来越多的证据说明金属形态同时受到生物生理活动的影响。众所周知的缺铁环境中根系释放铁载体促进根系对铁的吸收即为经典的例子。笔者在多年研究中逐渐认识到,这样的影响在自然环境中具有普遍意义,并将相关学术思想具体表述为:生物与其周边环境间存在着特殊的“物理-生物界面”,生物的生理活动在很大程度上改变了该界面附近很小区域的环境条件,形成特殊的界面微环境。这种特殊微环境是“物理-生物界面”与“物理-物理界面”的主要差别。在这种微环境中,微量金属的赋存形态与

生物有效性之间存在着普遍的互动关系。一方面,微量金属的形态决定了其对生物吸收的有效性;另一方面,生物活动引起的微环境条件变化又在相当程度上改变着微量金属的形态。本书介绍的研究实例就是围绕着这样的互动关系而展开的。本书重点探讨了鱼鳃微环境和根际微环境中的这种互动过程,而此类微环境及这种互动关系的例子随处可见。藻类细胞表层的特殊酸碱环境、植物叶面包括纤毛和叶蜡在内的特殊微区以及动物呼吸道和消化道表面附着的黏液层等都是这样的实例。在这一学术思想指导下,关于鱼鳃和根际微环境的研究中特别强调鱼鳃黏液和根际分泌物的意义。然而微量金属形态和生物有效性的互动关系依环境条件的变异而改变,因此在实际研究中存在许多技术困难。书中介绍的研究许多并无先例,得到的部分结果还需要进一步证实,从这种意义上说,这些研究结果还仅仅是在上述学术思路指导下的初步探讨。

这方面研究涉及诸多学科,具有典型的学科交叉特征。环境地理学、环境地球化学、环境生物学、环境土壤学、环境化学、数值与计算机模拟等诸多学科的理论和方法都或多或少得到一些应用。尽管我们在学科交叉方面尽了很大努力,但限于理论和技术水平,许多研究还仅仅涉及问题的一部分。谨希望这些工作遵循的思路能为同行提供一些有益的启示。

本书内容包括微量金属形态的测定、计算、赋存形态、生物有效性、植物吸取修复和沉积物质量基准等。共分五章。第一章以铜为代表性金属,介绍其与天然有机配体等物质相互作用的测定和化学平衡计算研究;第二章和第三章以鱼鳃和根际土壤两种典型的界面微环境为例,阐明铜、镉、铅、锌等微量金属的赋存形态与生物有效性之间的内在联系;作为第三章的延伸,第四章的重点是金属形态与超积累植物吸收之间的关系、植物吸取修复及各种调控途径与环境风险;微量金属生物有效性研究的另一重要潜在用途是为制定环境基准值提供基础信息,环境基准研究比较成熟的是沉积物方面的工作,本书第五章集中介绍相关研究成果。

本书由陶澍、骆永明、曹军、刘文新和黄艺等五人合作完成。其中,第四章和第五章分别由骆永明和刘文新撰写,曹军负责第一章的第一节和第三节编写,黄艺完成了第三章第四节,其余部分由陶澍执笔。全书由陶澍统稿。

本书是笔者近年来关于微量金属形态与生物有效性研究成果的系统总结。这些研究工作得到多项研究项目的资助,包括国家自然科学基金面上项目、国家杰出青年基金项目、国家自然科学基金创新研究群体项目和一些国际合作项目。其中第五章的内容是联合国教科文组织协调开展的中德国际合作项目(CERP 计划),得到德国联邦研究与技术部和国际人与生物圈计划的资助。该章的研究工作主要在中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室完成,相关数据取自综合基础数据库 CERP-DBMS,并得到汤鸿霄院士和王子健研究员的大力支持。

直接参与本书编写的虽为五名作者,但大多数研究工作是由许多人参与共同完成的。特别是包括唐飞、林滨、梁涛、刘长发、陈有镒、龙爱民、李杭、刘国敬、徐尚平、潘波、张学清、闻怡、吴龙华、蒋先军和宋静等在内的许多研究生和博士后都直接参与了研究,为相关成果的获得作出了重要贡献。此外,在多年研究经历中,从学术思想、治学方法和研究经验等方面都得到陈静生先生和章申先生等前辈的指导以及许多同行的帮助,在此一并表示感谢。

著 者

2005 年 4 月于北京大学

目 录

《北京大学地理科学丛书》序

前言

第一章 水环境中微量金属的形态与测定	1
1.1 水环境中铜的形态与测定	6
1.1.1 引言	6
1.1.2 研究方法	7
1.1.3 络合参数测定	9
1.1.4 不同分析方法比较	13
1.1.5 不同样品来源与环境条件下络合参数的变化	16
1.1.6 结语	18
1.2 测定水相游离态金属含量的阳极溶出伏安法	18
1.2.1 引言	18
1.2.2 研究方法	19
1.2.3 阳极溶出伏安法测定水样络合容量	22
1.2.4 阳极溶出伏安法测定游离态金属过程中配合物解离动力学的计算机模拟	25
1.2.5 阳极溶出伏安法测定游离态金属过程中配合物解离动力学的数学模拟	29
1.2.6 结语	32
1.3 水环境中微量金属形态的平衡计算	33
1.3.1 引言	33
1.3.2 天然有机配体模型与参数的选择对计算结果的影响	34
1.3.3 环境条件的变化对拟合结果的影响	36
1.3.4 模型计算结果与实测数据比较	37
1.3.5 结语	42
参考文献	42
第二章 水环境中铜、铅、镉的形态及其对鱼鳃吸收的生物有效性	45
2.1 鱼对水相铜、铅、镉的吸收和蓄积	48
2.1.1 引言	48
2.1.2 实验方法	50
2.1.3 金鱼对铅、镉的吸收和蓄积	52
2.1.4 铜、铅在鱼塘养殖鱼不同组织中的蓄积	55
2.1.5 铜和铅在彩虹方头鱼吸收过程中的相互作用	59
2.1.6 铅和镉在金鱼吸收过程中的相互作用	63
2.1.7 结语	66
2.2 鱼鳃黏液与铜和铅的相互作用表征	66
2.2.1 引言	66
2.2.2 实验方法	68

2.2.3	鲤鱼鱼鳃黏液与铜的络合作用表征	72
2.2.4	鱼鳃黏液水溶液与铅、铜的相互作用表征	75
2.2.5	鲤鱼鱼鳃黏液与铜络合作用参数的原位估算	76
2.2.6	鱼鳃鳃表结合位点与铜的络合作用表征	78
2.2.7	铜在鱼鳃表面的结合特征	81
2.2.8	结语	85
2.3	鱼鳃微环境特征及其对铜形态的影响	86
2.3.1	引言	86
2.3.2	实验方法	87
2.3.3	鲤鱼鱼鳃微环境特征及其对铜形态的影响	89
2.3.4	彩虹方头鱼鱼鳃微环境特征及其对铜形态的影响	93
2.3.5	结语	98
2.4	颗粒吸附态铜、铅、镉对鱼鳃吸收的生物有效性	99
2.4.1	引言	99
2.4.2	实验方法	100
2.4.3	颗粒吸附态铜对彩虹方头鱼鱼鳃吸收的生物有效性	104
2.4.4	颗粒吸附态铜对鲤鱼鱼鳃吸收的生物有效性	108
2.4.5	颗粒吸附态铅对金鱼鱼鳃吸收的生物有效性	113
2.4.6	颗粒吸附态镉对金鱼鱼鳃吸收的生物有效性	115
2.4.7	结语	118
2.5	有机络合态铜对鱼鳃吸收的生物有效性	119
2.5.1	引言	119
2.5.2	实验方法	120
2.5.3	腐殖酸络合态铜对彩虹方头鱼鱼鳃吸收的生物有效性	124
2.5.4	腐殖酸络合态铜对彩虹方头鱼鱼鳃吸收生物有效性的计算机模拟	126
2.5.5	EDTA 络合态铜对彩虹方头鱼鱼鳃吸收的生物有效性	129
2.5.6	EDTA 络合态铜对鲤鱼鱼鳃吸收的生物有效性	132
2.5.7	结语	135
	参考文献	136
第三章	根际土壤中铜、镉、铅、锌的形态及其对植物的生物有效性	142
3.1	根际土壤中铜、镉、铅、锌的赋存形态	145
3.1.1	引言	145
3.1.2	实验方法	146
3.1.3	玉米根际土壤中铜的形态转化	149
3.1.4	不同作物根际土壤中铜、镉、铅、锌的形态转化	151
3.1.5	玉米根际土壤中铜、镉和铅形态随距离的变化	155
3.1.6	结语	159
3.2	影响根际土壤中铜、镉、铅形态的主要因素	159
3.2.1	引言	159

3.2.2	实验方法	160
3.2.3	pH 值对根际土壤中铜、镉、铅形态的影响	162
3.2.4	根际分泌物对根际土壤中铜、铅和镉形态的影响	164
3.2.5	微生物对根际土壤中铜、镉和铅形态的影响	166
3.2.6	结语	172
3.3	玉米根际土壤中铜、镉、铅形态的动态变化	174
3.3.1	引言	174
3.3.2	实验方法	175
3.3.3	玉米根际微环境条件的动态变化	176
3.3.4	玉米根际土壤中铜、镉、铅形态的动态变化	181
3.3.5	玉米根际土壤中铜、镉、铅形态动态变化的机理	185
3.3.6	结语	188
3.4	菌根菌对土壤中铜、镉、铅、锌形态及有效性的影响	190
3.4.1	引言	190
3.4.2	实验方法	191
3.4.3	菌根真菌对根际土壤中铜、镉、铅、锌形态的影响	192
3.4.4	菌根真菌对根际土壤中铜、镉、铅、锌生物有效性的影响	193
3.4.5	结语	195
	参考文献	195
第四章	污染土壤中重金属形态、有效性与植物吸取修复	200
4.1	污染土壤中铜形态、有效性和植物吸取修复	202
4.1.1	引言	202
4.1.2	实验方法	203
4.1.3	复合污染土壤中香薷属植物的生长与重金属含量的动态变化	208
4.1.4	铜污染农田土壤植物修复的伴随重金属离子的陪补效应	213
4.1.5	铜污染农田土壤植物修复的养分调控	216
4.1.6	模拟铜污染碱性土壤上修复植物生长和铜富集的养分调控	218
4.1.7	模拟铜污染酸性红壤的植物修复及其有机诱导作用	220
4.1.8	铜污染农田土壤植物修复的 EDTA 和低分子有机酸诱导强化效应	224
4.1.9	复合污染农田土壤植物修复的化学和微生物调控	227
4.1.10	结语	230
4.2	污染土壤中镉形态、有效性和植物吸取修复	231
4.2.1	引言	231
4.2.2	实验方法	232
4.2.3	模拟镉污染土壤中 EDTA 对镉形态和芥菜镉毒害作用的影响	233
4.2.4	芥菜对镉的吸收及其 EDTA 影响	235
4.2.5	结语	236
4.3	污染土壤中锌的形态、有效性及植物吸取修复	237
4.3.1	引言	237

4.3.2	实验方法	237
4.3.3	锌镉复合污染土壤中超积累植物根际和非根际溶液中锌及 pH 值的动态变化	239
4.3.4	锌镉复合污染土壤上超积累植物吸取修复的 EDTA 螯合强化	240
4.3.5	锌铜污染土壤中溶液态金属变化及其 γ 射线消毒和锌与铜交互作用效应	240
4.3.6	锌污染土壤中高麦草的耐性及其连茬修复作用	243
4.3.7	结语	245
4.4	重金属复合污染土壤中 EDTA 的配位移动作用及其环境风险	246
4.4.1	引言	246
4.4.2	实验方法	247
4.4.3	复合污染土壤中 EDTA 处理后土壤溶液性质和重金属浓度的动态变化	248
4.4.4	复合污染土壤中 EDTA 处理后渗滤液性质及金属元素浓度的动态变化	249
4.4.5	结语	252
	参考文献	252
第五章	河流沉积物中铜、镉、铅、锌的质量基准	256
5.1	河流沉积物重金属质量基准的建立方法概述	258
5.2	河流沉积物重金属数值型质量基准(水质基准法)	259
5.2.1	引言	259
5.2.2	研究区域简介	260
5.2.3	孔隙水中金属溶解浓度的测定	261
5.2.4	与当地水质基准比较	262
5.2.5	结语	263
5.3	河流沉积物重金属数值型质量基准(相平衡分配法)	263
5.3.1	引言	263
5.3.2	AVS 和 SEM 分析	266
5.3.3	固-液相间平衡分配系数	270
5.3.4	特定的水质基准	272
5.3.5	单一金属的数值型基准	273
5.3.6	多金属数值型基准	276
5.3.7	结语	277
5.4	河流沉积物重金属响应型质量基准(三合一法)	278
5.4.1	引言	278
5.4.2	方法实施概述	279
5.4.3	污染化学分析	280
5.4.4	生物毒性检测	280
5.4.5	底栖生态调查	281
5.4.6	三合一响应矩阵与图形	283
5.4.7	结语	287
	参考文献	289
	索引	294

第一章 水环境中微量金属的形态与测定

微量金属在不同介质环境中以不同物理化学形态存在,而形态对微量金属的地球化学过程和生物效应的影响往往比总浓度更为重要。有关研究证明,金属形态决定其生物吸收和生物毒性,采用微量金属总浓度作为其毒性效应和允许浓度的评价标准往往会高估其毒害效应。因此环境介质中微量金属的研究重点早已从总量测定转移至形态分析,而形态分析的主要目的在于确定微量金属的生物有效形态及其效应,以最终完善环境质量标准。

关于化学形态,Stumm 等(1975)将其定义为某一元素在环境中以某种离子或分子存在的形式。汤鸿霄(1985)则采用将化学形态划分为价态、化合态、结合态和结构态 4 个方面的分类方式。价态、化合态、结合态和结构态等方面的变化均可影响微量金属的生物毒性和环境行为。化学形态由环境 pH 值,氧化还原条件,天然配体含量与络合特性等多种因素所控制。例如,环境中存在的各种天然有机配体与微量金属离子结合后,将在极大程度上影响微量金属的迁移转化过程与生物有效性。本章介绍的主要内容集中在水环境中微量金属(以铜为主)游离形态(或络合态)的直接或间接测定技术与相关模型计算。

很多微量金属是生物生长所必需的营养元素,在天然低浓度水平下起到维持和促进生物生长的作用,但同时这些金属又是环境中的污染元素,在高浓度下会对生物产生危害。微量金属离子在水环境中除部分以游离态形式存在之外,大部分与水相悬浮物结合呈吸附态,或与水体中天然无机或有机配体结合,以络合离子的形式存在。如在湖水与河水环境中,络合态铜与镍均占其总量的 99.9% 以上,络合态镉占总量的 98% 以上,络合态钴占 59%~96%,络合态锌占总量的比例虽然相对较低,均值也达 50%(15%~90%)。当水体中可溶性有机物浓度较高,且微量金属含量也相对较高时,富里酸与胡敏酸往往是最主要的天然有机配体。在富里酸与胡敏酸含量较高的条件下,如在土壤孔隙水中或者湿地环境中,上述微量金属络离子的比率甚至可以达到更高水平(Mantoura *et al.*, 1978)。有些情况下,水环境中此类天然可溶性有机物的浓度并不很高,但生物分泌物同样可以起到重要的配体作用。例如,湖水中藻类等生物可分泌一些具有极强络合能力的物质,虽然其浓度只在 1~300 nmol/L 水平,占水体中可溶性有机物总量的比例很低,但由于其具有很强的络合能力,也可导致水体中微量金属形态发生显著改变。尤其是在低背景微量金属浓度情况下,可能导致几乎全部微量金属以结合态形式存在(Xue *et al.*, 2002)。

形态研究的一般做法是按照特定分类原则对微量金属形态进行分离与测定,并配合毒理实验,确定微量金属形态与毒性之间的关系,并可以通过简单快速的化学测试方法,预测微量金属的毒性。由此可见,形态分析技术开发的主要目的在于确定具有生物有效性和生物毒性的元素形态并寻求获得其含量的方法。迄今为止的大部分研究结果表明,环境中游离态金属浓度与生物吸收和毒性之间有很好的相关关系。确定游离态金属含量,探讨此类形态浓度与生物效应间的定量关系,进而用相对简便和易重复的化学方法取

代生物测试方法,根据化学形态分析结果评价环境中微量金属对生物体的毒性日益成为当前形态研究的重要方向。

用于区分微量金属形态,预测微量金属毒性的方法主要包括:离子交换法(Tipping *et al.*, 1991)、离子选择电极法(Gamble *et al.*, 1980)、电化学伏安法(Carballeira *et al.*, 2000)、荧光猝灭法(Ryan *et al.*, 1982)、凝胶渗透法(Mantoura *et al.*, 1975)、膜滤方法(Ephraim, 1992)、薄膜扩散梯度技术(DGT)(Zhang *et al.*, 1995)和光谱技术(Senesi, 1990)等。

离子交换是一种简单、快速的形态测定方法。由于水体中能够被离子交换树脂吸附的组分主要为游离态离子和不稳定的络合物,通常被认为是主要的毒性形态,所以利用离子交换树脂的吸附能力,通过测定树脂吸附量可间接判断微量金属毒性的大小。

离子选择性电极只对特定的游离态金属离子有响应,可通过电位测量直接测定溶液中的离子含量,不破坏溶液平衡,具有快速、灵敏、仪器设备简便等特点,因而广泛应用于微量金属的形态分析研究。其缺点在于测定范围有限,检出限较高,而绝大多数水环境样品中的离子态金属浓度低于其响应范围,使得该方法的应用受到一定限制。此外,对数响应的模式也导致其测定精度相对较低。

电化学伏安法是水环境研究中常用的微量金属形态分析方法之一。金属离子必须穿过细胞膜,才能为生物所吸收,继而产生毒效应,其过程取决于非脂溶性金属络合物的分解程度以及脂溶性金属的透过性。吸附在生物膜表面的非脂溶性金属络合物在膜表面解离出金属离子后穿透生物膜,进入和蓄积在生物体内。该过程与阳极溶出伏安法中金属络合物在扩散层界面解离成金属离子并穿过扩散层蓄积在电极表面的电动力学过程有相似之处,因此阳极溶出伏安法被认为是能较好反映微量金属毒性的方法。由于阳极溶出伏安法中将待测物质富集到微电极表面,使电极表面被测物浓度大大提高。此外,因为电极富集时间长,溶出时间短,致使溶出电流大大增加,所以该方法具有很高的灵敏度,可测定水体中低至 10^{-10} mol/L 的金属浓度。将配体交换方法与电化学伏安法(如阳极溶出伏安法或阴极溶出伏安法)相结合,通过加入与待测微量金属络合特性已知且化学性质稳定的物质,与天然配体产生竞争作用,使原来与天然有机配体结合的微量金属解离并与加入竞争配体结合,在体系中形成新的平衡,从而改变体系中电极有效态金属的含量。若加入配体与金属形成的络合物为电极有效态,则可提高电极响应值,反之则降低电极响应值。通过合理选用配体的种类和浓度,可使电化学伏安法应用于不同背景浓度条件下的微量金属形态分析。

荧光猝灭法的原理是:天然水体和土壤中大部分天然有机化合物具有一定的荧光特性,当这些化合物与某些金属离子形成配合物之后,会引起荧光强度降低,即猝灭现象。因此可根据获取样品加入微量金属离子前后荧光强度测定结果的差值,推测与微量金属发生络合的配体相对浓度及络合常数。该方法灵敏度高,取样量小,测定快速,且不破坏溶液本身平衡。其缺点在于天然有机配体成分复杂,其荧光强度测定结果为各个非均匀组分之和,而且导致荧光猝灭的机理非常复杂,因此荧光强度降低幅度与配合位浓度之间缺乏非常严格的定量关系。

在对水环境中痕量与微量金属的形态分析中,凝胶渗透、透析方法和膜滤方法也是重要的手段。其基本原理是利用环境水体中的毒性形态(如游离态与简单无机络合态)与非

毒性形态(如有机络合态)的大小差异进行区分。游离金属离子和无机络合物的直径多在纳米范围,而有机络合物或胶体分子等稳定形态的直径可达几十至数百纳米。因此,可以根据分子大小区分金属的不同形态及透过性能,从而在某种程度上对金属毒性进行操作定义的表征。

水样中金属的化学形态常受样品采集、样品处理与保存过程中温度、压力、二氧化碳含量、硫化氢分压等诸多因素影响,且上述化学形态分析技术经常需要在样品中添加各种试剂,也会对微量金属的化学形态的分布产生影响。DGT 技术提供了一种原位测定化学形态的方法,可在部分程度上解决上述问题。DGT 技术基于描述稳态扩散的非克第一定理。微量金属离子迁移进入交换树脂的过程由通过厚度已知的凝胶层的自由扩散过程所控制,如果选择合适的扩散层厚度,微量金属离子进入树脂的迁移通量则与背景溶液中的水动力学过程无关,因此可以通过进入交换树脂中的微量金属离子的绝对量推算背景溶液中的浓度。通过调整树脂种类、扩散层厚度与凝胶孔隙大小则可控制 DGT 有效态的形态组分。除游离形态之外,无机结合态和部分弱有机结合态也可能包括在 DGT 有效态中,这主要取决于上述络合物的稳定程度和分子大小。由于体积大于凝胶孔隙,与胶体和颗粒物结合的形态通常不包括在 DGT 有效态中。相对于上述其他化学形态分析技术,DGT 技术的优势在于应用简便,可以在现场将水体中的重金属浓缩后带回实验室进行测定,并可同时测定多种金属。

上述测定方法可对微量金属形态进行直接测定,得到实测的直观结果,但在分类方法、分离和测定技术上存在一定的不确定性,且不同方法具有各自的最佳工作窗口。不同测定方法往往基于不同的微量金属浓度范围,导致研究结果之间缺乏可比性。此外,不仅天然无机和有机配体的含量与络合特性影响微量金属的存在形态,水环境 pH 值、氧化还原条件、离子强度等环境因素也控制着微量金属的形态分布。如 pH 值的变化将导致天然有机配体本身形态与性质的变化,腐殖质类物质的分子在不同 pH 值条件下呈现不同的形态:在低 pH 值环境中往往呈卷曲、凝聚形态,而在高 pH 值时则伸展开来,表面积增大,并使具有络合活性的功能团,即反应位更多地裸露在外部。在低 pH 值条件下,氢离子对微量金属与络合位的络合具有一定的竞争作用,因此 pH 值上升往往会导致条件络合稳定常数的增大。

离子效应会导致溶液活度增加,且 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子与氢离子一样,可与微量金属离子竞争络合位。因此随着离子浓度增加,条件络合稳定常数呈降低趋势。但水的硬度也可能通过形成不溶性碳酸盐而影响微量金属毒性,加之上述离子与微量金属离子在生物作用部位可能形成竞争,将会起到降低微量金属毒性的作用。

不同来源的天然有机配体结构与性质具有很大的差异,可以按照其酸碱性、亲水或疏水组分、相对分子质量大小与分布、官能团类型以及元素分配比例(C、H、O、N 和 S)等方面的差异进行分类。Leenheer(1981)采用 XAD-8 离子交换树脂和离子交换树脂串联方式将 DOM 样品按极性和大小区分为不同组分。其他研究的成分分析结果显示,天然有机配体中亲水酸性物质中的主要成分为糖醛酸、简单有机酸、多功能团酸或多元酚等;亲水性碱性物质的主要成分为氨基酸、氨基糖、低分子质量胺和吡啶;亲水性中性物质的主要成分为碳水化合物、多元醇或磷酸盐组分;亲脂性酸性物质的主要成分为芳香族酚、一些有机酸、阴离子去污剂、芳香族酸;亲脂性碱性物质的主要成分为复杂的多核胺、核酸、

醌类、芳香族胺和酯；而亲脂性中性物质的主要成分为碳氢化合物、脂肪、蜡、油、树脂、亚胺、磷酸酯、含氯的碳氢化合物、高分子醇、胺、酯、酮及醛等(Keefer *et al.*, 1984)。采用透析、凝胶过滤、超滤等技术,可将水溶性有机物按分子质量的大小进行区分(Donald *et al.*, 1993)。如 Han 等(1999)用透析技术对分子质量大小进行区分,分子质量变化范围从小于 500u 到大于 30000 u,分子质量小于几千的组分中主要以单糖、低聚糖和一些简单的有机酸成分为主,而高分子质量物质则主要为多糖、多肽、阴离子去污剂等。可溶性有机物中含有多种功能团,如 —COOH 、 OH 、 NH_2 和 C=O 等,它们都可以和金属发生络合反应,因此是微量金属迁移的载体(Johnson *et al.*, 1995)。由于不同来源的可溶性有机物在亲水性或疏水性与功能团组成等方面有显著不同,与微量金属的结合能力具有较大的差异。

土壤腐殖质中的富里酸(FA)和胡敏酸(HA)通常具有较高的络合位浓度($1 \sim 10^3 \text{ mol/g}$),但络合能力有限。水体中的可溶性有机碳(DOC)中存在的非 FA 或 HA 类物质有时比 FA 和 HA 低几个数量级($10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ mol/g}$),但可能具有强络合能力,从而显著影响微量金属在水体中的形态分布。在微量金属背景浓度较低的情况下尤其如此,可能导致所有微量金属以络合形态存在于水体中。Xue 等(1999)在来自湖水的 DOC 中观察到浓度很低的一类配体,尽管其浓度比 FA 和 HA 低 1~3 个数量级,但其络合能力远强于经提纯后的腐殖类物质(FA 和 HA)。这类物质往往出现在水生生物繁殖旺盛的富营养湖泊中,而采自贫营养湖水的水样中则观察不到上述现象。由于富营养化湖泊湖水中的 DOC 络合能力明显强于贫营养化湖泊湖水中的 DOC,湖水表层 DOC 络合能力强于底层,且生物生长季中湖水 DOC 的络合能力明显上升,因此认为这种具有强络合能力的络合位可能来源于水生生物产生的分泌物,并在结构上与 HA 和 FA 存在较大差别。例如,可以观察到,与铜结合的高络合能力配体中含大量氨基,而 FA 和 HA 中氨基含量很低。因此,这类物质往往在水样 HA 和 FA 的提纯过程中丢失。如果样品来自土壤或湿地沼泽,溶液中往往含有较高浓度的 HA 和 FA 及相对较高浓度的微量金属,尽管 FA 和 HA 的络合稳定常数相对较低,但由于络合位浓度占绝对优势,因此在络合过程中起主导作用。

由于天然无机和有机配体的含量与络合特性、pH 值、氧化还原条件和离子强度等环境因素均会影响微量金属的形态分布,使得化学分析结果只能限于特定的环境条件,难以推广到其他情况。如果将 pH 值、离子强度对微量金属形态分布的影响视为氢离子和其他阳离子与微量金属离子对天然可溶性有机物的络合竞争,则可以在已知溶液内各种组分的组成与浓度并已知组分之间的反应及反应热力学常数的条件下,计算溶液中微量金属离子在平衡状态下的形态分布。因此,形态分析研究除可采用上述分析技术直接对环境样品进行测定外,也可以通过建立在有关热力学数据基础上的水质化学平衡模型进行计算。

模型计算可以在已知微量金属总量的情况下,根据环境条件得到各形态的分布,较化学测定更为快捷方便。目前发展比较成熟的水质化学平衡方程均可用于计算微量金属形态分布随水环境条件(包括温度、pH 值,主要离子组成与离子强度,有机和无机配体的浓度等)改变发生的变化。在质量守恒和化学平衡的前提下(假定每种元素的游离态及其各种与无机和有机配体结合的络合态之和等于给定的总浓度,且反应符合质量作用定律),根据热力学常数(反应平衡常数或 Gibbs 自由能)计算出使得体系达到最稳定分布,即使每个单独反应的自由能达到最小的形态分布状态。由于平衡常数法数据相对比较容易获