

Migration Mechanism and Risk Assessment of Typical
Pollutants in Baiyangdian Lake

白洋淀典型污染物迁移 机制及风险评估

..... 刘新会 董黎明 成登苗 戴国华 梁刚 刘冠男/著



科学出版社

本书研究获
国家科技重大专项(2009ZX07209-008-04)
国家重点基础研究发展计划(2006CB403303)
国家自然科学基金(21377013)
等科研项目支持

.....

Migration Mechanism and Risk Assessment of Typical
Pollutants in Baiyangdian Lake

白洋淀典型污染物迁移 机制及风险评估

刘新会 董黎明 成登苗 戴国华 梁刚 刘冠男/著

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书基于作者近年来白洋淀的研究成果编纂而成,主要介绍了白洋淀水体中典型污染物的赋存规律、迁移机制、环境风险以及新型检测方法等。主要内容包括:氮、磷、重金属、抗生素、有机氯农药、多环芳烃和多氯联苯等污染物在白洋淀水体中的赋存规律;白洋淀水-沉积物界面典型污染物的迁移机制;白洋淀水体中典型污染物的环境风险;典型污染物电化学 DNA 生物传感检测方法。

本书可供环境、生态、资源等专业的研究人员、管理人员及高等院校相关专业师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

白洋淀典型污染物迁移机制及风险评估 / 刘新会等著. —北京:科学出版社, 2017.5

ISBN 978-7-03-052828-5

I. ①白… II. ①刘… III. ①白洋淀-水污染-研究 IV. ①X522

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第107502号

责任编辑:林 剑 / 责任校对:邹慧卿

责任印制:张 伟 / 封面设计:无极书装

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>

北京京华虎彩印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年5月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2017年5月第一次印刷 印张:24

字数:573 000

定价:168.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



前言

在水环境的风险评价和环境管理中,水环境不同介质中污染物的赋存、分布、迁移和转化等研究能够为科研工作者提供基础数据,水-沉积物界面等不同介质间污染物环境行为的探究有助于水体污染物环境风险的深入剖析、有助于为水体污染物环境管理政策的制定提供科学数据。作为中国华北地区最大的内陆湖泊——白洋淀对当地生态系统平衡的维护、华北平原及京津冀地区气候的调节、华北地区地下水的补充及生物多样性和珍稀物种资源的保护等发挥着重要作用。近年来,伴随白洋淀区域经济的快速发展和人口的快速增长,白洋淀水环境中污染物的种类和含量呈现不断增大的趋势,白洋淀的水生态环境、区域经济发展和当地居民健康等已经遭受到严重负面影响。目前,白洋淀水环境中污染物的赋存特征、分布规律、迁移规律和环境风险等还未有论著进行系统阐述,而白洋淀水环境中污染物迁移行为等系统研究成果出版物的缺失将不利于白洋淀的水环境管理工作。

基于本课题组近 10 年来的相关研究成果,本书对白洋淀水体环境中典型污染物的分布特征、迁移机制、环境风险及新型检测方法研究等进行了系统阐述。本书由刘新会教授(北京师范大学)作为牵头人,会同董黎明博士(北京工商大学)、成登苗博士(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所)、戴国华博士(中国科学院植物研究所)、梁刚博士(北京市农林科学院北京农业质量标准与检测技术研究中心)和刘冠男博士(中国地质科学院矿产资源研究所)共同撰写完成。本书由六部分内容组成,第 1 章为白洋淀水体环境特征等基础知识的概要介绍(刘新会、成登苗和梁刚),第 2 章为白洋淀水体磷的赋存、迁移及风险评估(董黎明和刘新会),第 3 章为白洋淀水体中典型有机污染物的赋存、迁移及风险评估(戴国华、刘新会和成登苗),第 4 章为白洋淀水体中抗生素类污染物的赋存、迁移及风险评估(成登苗、刘新会和戴国华),第 5 章为白洋淀区域沉积物、土壤中重金属污染的特征、迁移机制及风险评估(刘冠男、刘新会和董黎明),第 6 章为电化学 DNA 生物传感技术对典型水体环境污染物的快速检测方法(梁刚、刘新会和成登苗)。

本书研究工作得到了国家科技重大专项(2009ZX07209-008-04)、国家重点基础研究发展计划(2006CB403303)和国家自然科学基金(21377013)等科研项目的支持,在此向支持和帮助作者研究工作的所有单位表示衷心的感谢。在本书编纂过程中,所参考或借鉴的研究成果均作为参考文献予以引用,在此向相关科研人员和研究单位表示真诚的感谢。

以白洋淀水体环境为基础,作者深入开展了水体环境污染物的赋存规律、水-沉积物界面污染物的迁移机制、水体环境污染物的环境风险,以及污染物 DNA 传感检测等研究,因而基于作者近 10 年研究成果编纂而成的本书具有科学性和新颖性。本书可以作为环境

科学和环境工程等相关专业的教师、本科生、研究生及研究人员和环境管理者参考用书。

在本书撰写过程中，作者力求科学、系统地阐述白洋淀水体环境中典型污染物的赋存规律、迁移机制和环境风险等，然而由于作者研究水平的限制及研究领域的局限，因而本书内容的缺失、错误和遗漏等仍然在所难免，敬请广大读者不吝批评和指正。

著 者

于 2017 年 1 月 15 日



目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
1.1 白洋淀水体环境	1
1.2 水体环境中沉积物 - 水界面过程	3
1.3 水体环境中污染物的检测方法	7
1.4 水体环境中污染物的环境风险评估	9
第 2 章 白洋淀水体磷的赋存、迁移及风险评估	16
2.1 白洋淀水体磷的赋存特征及分布规律	16
2.2 白洋淀水体磷的迁移特征及机制	47
2.3 白洋淀水体中磷的风险评估	69
第 3 章 白洋淀水体中典型有机污染物的赋存、迁移及风险评估	88
3.1 白洋淀水体中典型有机污染物的赋存特征	88
3.2 白洋淀水体中有机氯农药的迁移行为	118
3.3 白洋淀水体中典型有机污染物的生态风险评估	160
第 4 章 白洋淀水体中抗生素类污染物的赋存、迁移及风险评估	180
4.1 白洋淀水体中抗生素类污染物的赋存特征	180
4.2 白洋淀水体中典型抗生素在沉积物 - 水界面的时空迁移规律	209
4.3 抗生素土壤 - 水分配及其分配系数定量化	226
4.4 白洋淀水体中抗生素类污染物的生态风险评估	235
第 5 章 白洋淀区域沉积物、土壤中重金属污染的特征、迁移机制及风险评估	255
5.1 白洋淀区域沉积物和土壤重金属污染特征	255
5.2 白洋淀区域土壤中重金属的迁移机制	263
5.3 白洋淀沉积物及区域土壤中重金属的污染风险评估	300
第 6 章 电化学 DNA 生物传感技术对典型水体环境污染物的快速检测方法	308
6.1 电化学 DNA 生物传感器	308

6.2 电化学 haipin DNA 生物传感器对白洋淀水体芳烃衍生物类
污染物的检测方法 314

6.3 基于电化学 G-DNAzyme 生物传感器对白洋淀水体芳香酚类
污染物的检测方法 337

6.4 基于电化学双功能区 DNA 传感器对白洋淀水体 Pb^{2+} 、 Hg^{2+}
污染物的检测方法 357

第1章 绪论

1.1 白洋淀水体环境

1.1.1 白洋淀区域简介

白洋淀是中国华北地区第一大内陆湖，位于 $38^{\circ}43'N \sim 39^{\circ}02'N$ 、 $115^{\circ}38'E \sim 116^{\circ}07'E$ 的河北省中部平原区域的京津冀腹地，其北距北京 162 km、南距石家庄 189 km、东距天津 155 km（图 1.1）。以淀区周边 238 km 的长堤为边界，白洋淀东西长 39.5 km，南北宽 28.5 km，总面积约为 366 km^2 。

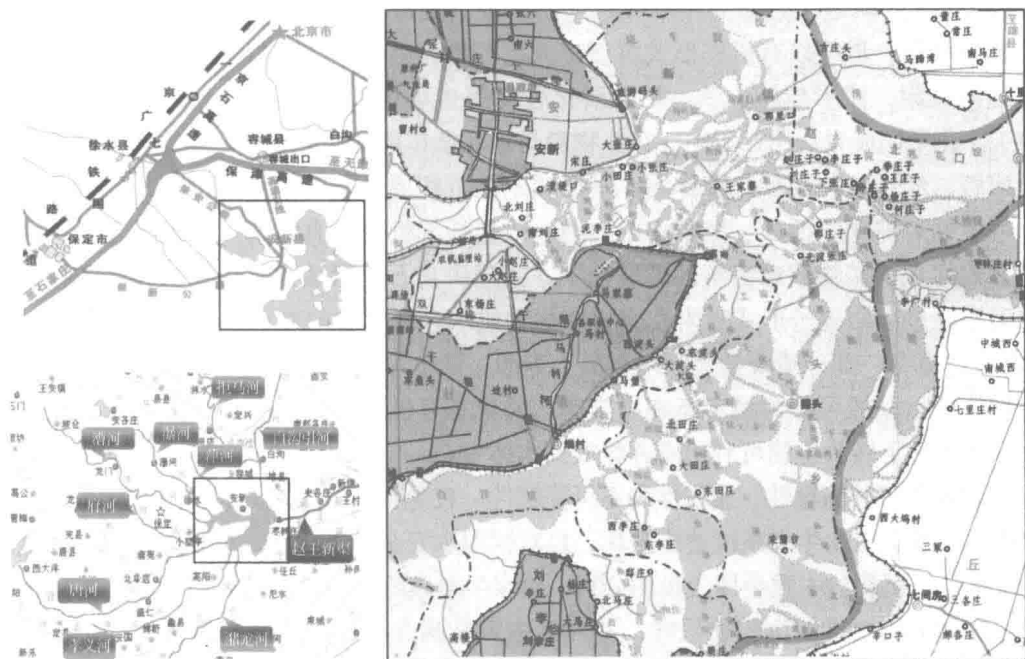


图 1.1 白洋淀区域地理位置示意图

白洋淀属于海河水系的一个支系——大清河水系，淀区地势自西北向东南倾斜，自然坡度为 1 : 7000。白洋淀总流域面积为 31 199 km²，占大清河水系流域面积的 96.13%。在河北省境内的流域面积占到大清河流域总面积的 88.4%，属于保定市的部分又占到总流域面积的 85%。白洋淀水源依靠大清河水系上游各支流流入，潞龙河和唐河的水从白洋淀的南侧注入马棚淀，漕河、府河、瀑河和萍河从白洋淀的中部汇入藻杂淀，而拒马河则通过白沟引河直接进入白洋淀北部的烧车淀。白洋淀由大小 143 个淀泊、3700 条沟濠所组成，淀内水陆交错、沟濠纵横。在淀内地势较高的地方镶嵌着大小不同的 36 个水村，沿岸分布着 61 个村庄，居住人口近 20 万，是华北地区著名的水乡。

1.1.2 白洋淀污染特征

由于历年来降水的明显减少和工农业用水的大量增加，再加上保定市西部的太行山区修建了大小不等、数量众多的水库，几乎卡断了白洋淀的水源。因此，除了拒马河偶尔有水注入淀区外，号称“九河下梢”的白洋淀几乎无水可进，而发源于保定市区的府河却充斥着保定市的工业和生活污水且不断注入白洋淀。从行政区域划分上看，白洋淀 85% 的区域位于保定市管辖的安新县境内。安新县位于保定市的东部，历史上和保定城的经济交往频繁，它们之间的水上交通主要依靠府河。近代以来，保定市的经济迅速发展，其城市工业和生活污水均通过府河直接排入白洋淀。加之白洋淀周边经济的发展，白洋淀不断存积着包括营养元素、重金属和有机物等在内的各种污染物，已经成为各种污染物的“蓄存库”。

磷的生物可利用性一直被认为是决定湖泊水质的重要因素。过高的水体磷浓度会导致水体光合生物的大量生长、水体浑浊和无法预知的生物变化 (Søndergaard et al., 2003, Zhu et al., 2008)。磷进入湖泊后，颗粒态可能直接沉淀进入沉积物，溶解态可能被湖泊初级生产者所利用，最终以有机态形式沉淀进入沉积物。另外，碳酸盐、黏土矿物以及铁、铝水合物的吸附，或形成钙、铁、铝的磷化合物等也可将部分磷带入沉积物 (Boers et al., 1998)。在早期成岩作用过程中，在生物参与和化学作用的影响下，沉积物中的磷多数会被重新溶解，经过各种物理化学作用，最终或永久沉积或经孔隙水释放出来，再次参与水体物质的生物地球化学循环。沉积物中的磷一般包括无机磷和有机磷。无机磷主要是以磷酸盐的形式存在于矿物或难溶解的磷酸盐中，如羟磷灰石、磷酸铁、磷酸铝和磷酸钙。而更多的磷酸盐是以阴离子形式吸附在金属氧化物或水合氧化物的表面或内部 (特别是 Fe、Al 和 Mn)，也有一部分磷酸盐会吸附在黏土表面。磷也可能以有机磷脂的形态存在于有机质或生物体中，一般可分为稳定态和易变态。易变态有机磷会在一定条件下，尤其是微生物或酶水解条件下转为生物可利用磷并释放到水体中。

重金属由于其高毒性、累积性和不可降解性一直受到人们关注。湖泊等水体中重金属含量过高，可能会对水生态系统造成破坏，且对饮用水安全带来威胁。沉积物是水体重金属重要的“汇”。沉积物中重金属含量的分析，对水生态系统的健康具有重要意义。2004 年，杨卓等 (2005) 对白洋淀沉积物采样，并对其中重金属含量进行了测定和风险评价，结果表明白洋淀沉积物中 Cd、Pb 的污染较普遍。Cd、Cu、Pb 和 Zn 的含量分别为 6.920 mg/kg、

31.488 mg/kg、55.347 mg/kg 和 118.639 mg/kg，重金属综合污染指数为 3.583，达到 5 级，为重度污染。2008 年，有研究报道白洋淀表层沉积物中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的含量分别为 0.3 mg/kg、31.3 mg/kg、16.3 mg/kg 和 269.4 mg/kg（胡国成等，2011）。2010 年，白洋淀沉积物中 Pb 和 Zn 的平均值分别为 19.09 mg/kg 和 144.81 mg/kg（李必才等，2012）。对白洋淀沉积物中重金属含量的追踪研究表明，白洋淀沉积物中 Cd 和 Zn 含量较高，具有一定的环境风险。不同时间白洋淀沉积物中重金属含量不同，这可能与采样区域及白洋淀部分地区的清淤工作有关。总体而言，白洋淀沉积物中重金属含量不高，但仍需要关注，并对其环境风险进行评估。另外，考虑到土壤中的重金属往往随地表径流进入湖泊，白洋淀地区周边土壤重金属污染和迁移也值得关注。

有机污染物是指对环境造成污染和对生态系统造成不利影响的有机化学品。环境中有机污染物的来源除了天然来源，更多的是人为污染，即因为人类认知能力和科技水平的局限性，不加节制地生产与滥用化学品，造成有毒有害污染物大量进入环境。近年来，有机污染物对环境和人类的危害已逐渐引起人们的关注和重视。美国国家环境保护署在 1979 年《清洁水法》修正案中明确规定了 129 种优先控制污染物和 114 种有毒有害有机化合物，占化合物总数的 88.4%（Ostoich et al., 2009）。在优先控制污染物中，人们更多关注的是具有环境持久性和生物蓄积性的持久性有机污染物，如有机氯农药（OCPs）、多环芳烃（PAHs）和多氯联苯（PCBs）等，它们在环境污染研究中占有十分重要的地位。这些污染物具有持久性、生物蓄积性、半挥发性和毒性，能通过各种环境介质（大气、水、生物体等）长距离迁移并对人体健康和环境产生严重危害。

此外，近十几年来由于大量使用和不断输入环境体系且以一种“假持久性”特征呈现于世的一类新型有机污染物——抗生素被广泛关注，但学术界只是最近几年才对抗生素类污染物进行更为复杂的研究，以对抗生素可能带来的环境风险进行评价。在近十年中，越来越多涉及抗生素的输入、发生、迁移转化和影响的研究被发表（Gothwal and Shashidhar, 2015），环境中抗生素类污染物的研究已成为当今环境科学界关注的热点之一。尽管已开展了大量研究，但对水生环境中抗生素的时空分布、迁移规律及其影响因素的理解和认识仍然比较匮乏。作为中国北方最大的内陆湖泊，白洋淀区域存在多种污染物，但关于抗生素污染的研究相对较少（Li et al., 2012）。据报道，白洋淀内普遍存在抗生素污染。其中，湖水中含量较高的是磺胺类抗生素（0.86 ~ 1563 ng/L），沉积物和植物中含量较高的是氟喹诺酮类抗生素（浓度分别为 65.5 ~ 1166 $\mu\text{g/kg}$ 和 8.37 ~ 6532 $\mu\text{g/kg}$ ），而水生动物中相对含量较高的是罗红霉素和诺氟沙星（其最高含量分别为 1076 $\mu\text{g/kg}$ 和 98.4 $\mu\text{g/kg}$ ）。但是，对白洋淀水体中抗生素类污染物的时空分布规律及其沉积物-水界面迁移规律的研究却未见报道。

1.2 水体环境中沉积物 - 水界面过程

沉积物 - 水界面是以物相为基础并且相对固定的环境界面，其营养物质的地球化学行为对水体环境质量和生态系统有着非常重要的影响（Lijklema et al., 1993）。随着社会经济的快速发展，水体环境中过量营养物质蓄积在沉积物中，使沉积物成为污染物的蓄积库；

同时,也改变了诸如界面氧化还原电位、pH 和微生物组成等沉积物-水界面微环境特征。当水体环境条件改变时,蓄积在沉积物中的营养物质通过形态变化、界面特性改变等途径向上覆水释放从而影响上覆水水质。因此,沉积物-水界面过程一直是研究水体富营养化机制及生物地球化学过程的重点和热点,被国内外研究学者所关注(王圣瑞,2016)。

目前,沉积物-水界面过程研究主要针对以下三个方面:

(1) 水体沉积物-水界面氮、磷与富营养化研究。长期以来人们在湖泊污染和富营养化等环境问题上的研究,较多地关注外部污染源向湖内输送过程和机制等,相对忽视湖泊内部的物质(尤其是生源要素氮、磷等)的迁移转化和循环的影响(范成新等,2007)。在湖泊、水库这些相对静止的水体中,沉积物作为其重要组成部分,是湖泊乃至整个流域中重要的物质归宿,对上覆水体的生源要素具有重要的“源/汇”效应(金相灿,1992,2001),污染物可以通过沉积物-水界面交换作用重新进入水体。在点源、非点源污染得到有效控制后,这一过程对于湖泊等水体的功能恢复显得尤为重要。

湖泊沉积物的磷释放是一个非常复杂的现象,包含了一系列物理、化学和生物过程,如解吸、配位体交换、沉淀溶解、矿化过程、活细胞释放和细胞水解,其中解吸和配位体交换被认为是湖泊沉积物磷释放的主要机制。浓度梯度扩散则是沉积物释放后磷进入上覆水体最主要的转移过程(Boström et al., 1988)。通常,由于浅水湖泊比深水湖泊具有更大的沉积物面积与水体比值,因此沉积物磷的释放对浅水水体的磷浓度影响更大(Søndergaard et al., 2001)。同时,浅水湖泊表层沉积物易受扰动作用影响,极易将孔隙水中溶解态磷扩散进入上覆水体。

(2) 水体沉积物-水界面重金属污染研究。对于水体环境来说,沉积物是重金属的重要归宿。但是当沉积物中重金属含量过高,或者是水体环境发生变化时(水动力、氧化还原条件、pH 等)沉积物中的重金属可以向水体中释放,并作为重金属的“源”对水体环境质量产生重要的影响。因此,重金属在沉积物-水界面发生的物理、化学和生物作用一直是人们关注的重点。对重金属在沉积物-水界面和土壤中的环境行为研究有助于水体环境风险的预测,为湖泊、河流和近海区域环境管理提供可靠的依据。沉积物中的重金属以多种化学形态存在,不同化学形态的重金属表现出不同的生物可利用性及迁移能力,因此沉积物中重金属总量很难反映出重金属的迁移能力。沉积物中重金属的形态一般用化学连续提取法来进行确定,包括水溶态、可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质(硫化物)结合态和残渣态(Rauret et al., 1999; Tessier et al., 1979)。水溶态和可交换态重金属作为生物可利用性最强和迁移能力最强的部分,最容易释放和迁移;碳酸盐结合态重金属也具有一定的生物可利用性和迁移能力,受 pH 影响较大;铁锰氧化物和有机质(硫化物)结合态重金属的释放主要受氧化还原电位的控制;而残渣态重金属主要存在于矿物晶格中,一般很难发生迁移。水体扰动(包括人为扰动、自然扰动和生物扰动),尤其是对于浅水湖泊、河流和滨海湿地来说,是造成沉积物中重金属释放的主要原因。随着水体的搅动,部分沉积物在水动力的作用下再悬浮,沉积物环境的理化性质发生明显变化。例如,沉积物悬浮,其还原环境被破坏,氧化还原电位升高,使有机质(硫化物)部分被氧化,进而导致与其结合的重金属释放。另外,水体的温度、盐度和溶解氧也影响水体中沉积物对重金属的吸附、

解吸和重金属的氧化还原过程(俞慎和历红波, 2010)。

(3) 水体沉积物-水界面有机污染物研究。在沉积物中, 一类典型有机污染物是包括多氯联苯(PCBs)、有机氯农药(OCs)和多环芳烃(PAHs)等疏水性有机污染物(HOCs), 由于它们具有水溶解性小和辛醇-水分配系数(K_{ow})大的特点, 所以易于通过分配作用进入有机质而长久蓄积在沉积物中; 另一类是以抗生素类污染物为代表的辛醇-水分配系数小、溶解性大的离子型有机污染物(IOC), 在不同pH下, 抗生素分子可以是中性、阳离子、阴离子或两性离子, 所以它们在沉积物上的蓄积不但与沉积物的理化性质有关, 而且有可能与随着pH变化的抗生素理化性质和生物学性质有关(Gong et al., 2015)。随着有机污染物特别是一些有毒有机污染物在沉积物中的蓄积, 它们对栖息在沉积物中的生物体具有致癌、致畸和致突变作用, 对于抗生素类污染物还可能加重微生物抗药性和抗性基因(ARGs)的污染。污染沉积物中含有的有机污染物可通过与上覆水的物理化学与生物作用, 重新进入水体中, 对水生生态系统构成直接或间接影响, 而成为上覆水的二次污染源(Dai et al., 2013; Cheng et al., 2014)。另外, 沉积物是底栖生物的主要生活场所及食物来源, 其中的有害化学物质在环境条件改变时会发生迁移转化, 并通过生物富集和食物链放大等进一步影响水生和陆生生物乃至危害人类健康(Brorasmussen, 1996)。

1.2.1 水体沉积物-水界面磷与富营养化研究重点和方法

由于湖泊外源磷输入的逐渐控制和减少以及富营养化水体水质改善和恢复的需要, 沉积物中磷的释放对富营养化的贡献显得越来越重要(Kim et al., 2003; Ribeiro et al., 2008), 国内外学者已开展大量研究, 主要集中在沉积物中磷的形态及生物可利用性、水-沉积物界面的磷迁移及影响因素、沉积物磷释放的潜力及生态风险评估模型等方面。

沉积物磷的释放首先依赖于沉积物中磷含量及磷形态, 其易释放性及生物可利用性差异较大。化学提取法目前被广泛应用于沉积物磷形态的分级, 其原理都是基于在特定提取剂中磷形态的活性, 主要针对沉积物中无机磷形态。此外, 也有采用土壤有机磷的提取方法将有机磷分级为活性、中等活性和非活性有机磷, 还有学者运用磷核磁共振(^{31}P NMR)研究有机磷形态的降解速率和生物有效性。一些环境因子如温度、pH、Eh(氧化还原电位)等在模拟水-沉积物界面磷迁移的过程中被广泛研究, 微生物矿化作用及生物扰动因素的重要性也越来越受到重视。基于传统的铁磷及其他磷形态的释放模型仍是比较简便的生态风险预测方法, 同时结合磷形态与不同释放机制的复杂数学模型也一直为研究者所关注。

1.2.2 水体沉积物-水界面有机污染物研究重点和方法

随着有机污染物在水体和沉积物环境中的重要性逐渐被认识, 国内外的专家学者开展了大量的研究, 归纳起来, 主要集中在有机污染物在水体和沉积物中的赋存特征、有机污染源解析及有机污染物的控制策略与消除方法等(余刚等, 2001; Kümmerer, 2009a, 2009b)。

目前,对于疏水性有机污染物的监测,主要是通过液液萃取提取沉积物中的化合物,提取液被旋转蒸发仪浓缩后,通过氧化铝/硅胶柱做纯化、分离,最后利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法和气相色谱(GC)法进行检测分析,其中GC-MS法目前应用较多,它主要采用内标定量法,减少了普通色质法中因溶剂提取及色谱进样造成的误差,精准度可达到 10^{-9} (林志芬等,2006);对于离子型有机污染物的监测,主要通过EDTA-McIlvaine缓冲溶液提取沉积物中的化合物,提取液通过HLB柱固相萃取和净化后,最后利用液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)法和高效液相色谱(HPLC)法进行检测分析,其中LC-MS/MS法目前应用较为广泛,主要采用内标法定量,减少了基质效应及色谱进样造成的误差(Zhou et al., 2013)。

1.2.3 水体沉积物-水界面重金属污染研究重点和方法

对水体重金属的研究有很多,包括重金属污染特征分布、形态分布、源解析、环境风险评价、沉积物重金属模拟释放、重金属迁移转化等方面的研究。由于重金属的生物活性和迁移能力与其形态有关,因此沉积物中重金属的赋存形态研究是进行重金属环境风险评价的必要手段。一般用化学连续提取法将沉积物中重金属划分为离子可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物态(可还原态)、有机质结合态(可氧化态)和残渣态五种。国内外广泛使用的Tessier法将沉积物中重金属分成了可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物态、有机态及残渣态五种(Tessier et al., 1979);修改后的BCR法^①将沉积物重金属的可交换态和碳酸盐结合态划分到一起,分成了可交换态和碳酸盐结合态、可还原态、可氧化态和残渣态四种(Rauret et al., 1999)。另外还有很多其他沉积物重金属形态提取方法将重金属分为更多种类。例如,加拿大地质调查局(Geological Survey of Canada, GSC)将铁锰氧化物结合态分为无定形氢氧化物结合态和晶体氧化物结合态两种(Gwendy, 1996);Zeien和Brümmer(1989)将重金属分为7种形态,包括EDTA提取态重金属、弱可还原态重金属和强可还原态重金属;而Miller和McFee(1983)将重金属分为了8种形态。

沉积物重金属的模拟释放、重金属形态在不同条件下的转化都是当前的研究热点(Huang et al., 2015; Ma et al., 2006; 雷阳等, 2015; 杨振东等, 2012; 俞慎和历红波, 2010)。

1.2.4 天然胶体对重金属迁移的影响

一般来说,沉积物和土壤中重金属向深层迁移受到沉积物和土壤吸附重金属能力的控制。对重金属的吸附能力越强,重金属离子就越不易发生迁移;反之亦然。该认识源自重金属迁移主要为重金属离子在水溶液中的迁移。但是随着对重金属迁移认识的深入,发现环境中存在的天然胶体能够对重金属的迁移产生重要影响。胶体通常是指粒径范围在

^① 1993年欧洲共同体标准局(European Community Bureau of Reference)在综合已有的沉积物重金属元素提取方法的基础上,提出了三步提取法(BCR法)。

1 nm ~ 1 μm 的颗粒。土壤环境中的胶体主要由层状硅酸盐、铁铝三氧化物、有机大分子、细菌和病毒等组成 (Bekhit and Hassan, 2005; de Jonge et al., 2004; Stumm, 1977; 曹存存等, 2012)。由于沉积物与土壤同源, 沉积物环境中的胶体与土壤中胶体并无太大差别。由于介质环境中大孔径和优先流的存在, 胶体往往较溶质运移速度更快, 进而对重金属迁移起到非常重要的作用。一方面, 胶体本身富集重金属能力较强, 胶体的迁移对重金属的迁移产生一定影响; 另一方面, 胶体颗粒粒径小、比表面积大, 可以吸附大量重金属、放射性物质、病毒等污染物质, 并对重金属元素、放射性元素和一些农药等有机污染物质在土壤中的运移产生影响 (Albarran et al., 2011; Kanti Sen and Khilar, 2006; Li and Zhou, 2010; Um and Papelis, 2002; Zhang et al., 2012) (图 1.2)。胶体与重金属的共运移明显受到粒径的影响。一方面, 重金属在不同粒径颗粒上的富集, 随着粒径的减小而逐渐增加 (Ajmone-Marsan et al., 2008; Gong et al., 2014; Zhang et al., 2013); 另一方面, 不同粒径胶体颗粒本身的运移能力不同。另外, 介质裂缝、土壤或沉积物溶液 pH 和离子强度、氧化还原条件、水动力条件等均影响天然胶体对重金属迁移的影响。

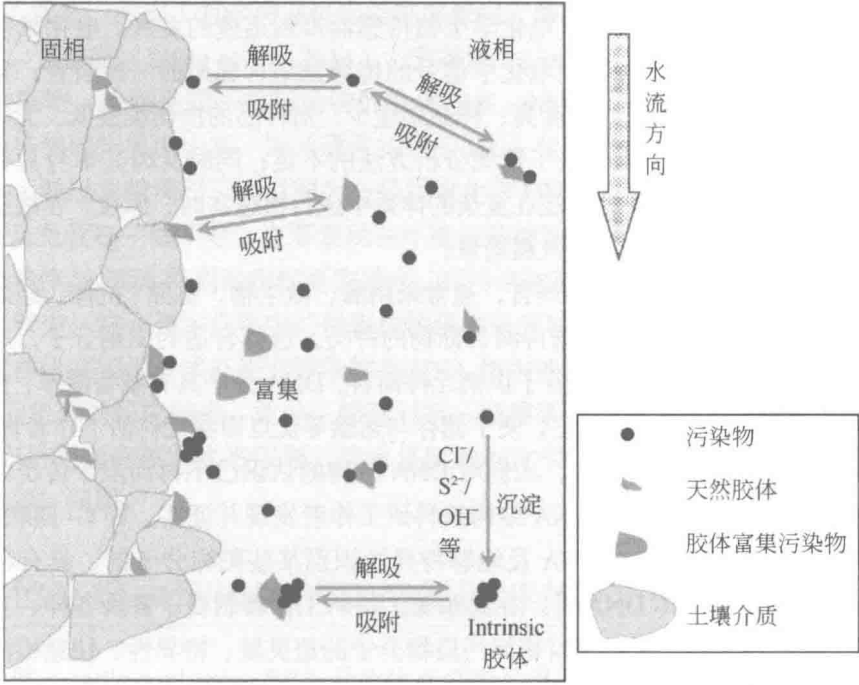


图 1.2 不同粒径土壤胶体颗粒对重金属迁移影响示意图

1.3 水体环境中污染物的检测方法

环境污染已经对全球生态构成了严重的威胁, 引起了环境工作者的关注。水体环境污染物种种类繁多, 其中最受关注的是有机有毒污染物、重金属污染物等, 由于其具有环

境持久性、难降解性、生物可累积性等特点,对生态系统和人类健康危害极大,是国际环境科学研究的热点。因此,在环境保护工作中迫切需要研发快速、精确、灵敏、可靠的环境污染物监测方法。实现环境体系中有机有毒污染物的监测不仅可以为环境污染物风险评价提供有效的数据,而且可以为有效控制污染物排放提供科学依据,具有十分重要的意义。

目前,环境体系中有机污染物的检测主要采用传统的理化分析法及常规仪器分析法,如荧光光谱法、液相色谱法、液相色谱-质谱联用法、气相色谱法、气相色谱-质谱法等。这些传统的分析方法能够精确、快速地反映出环境体系中污染物的含量,但仍存在一些不足之处,例如,仪器设备昂贵、测试费用高;测试样品需进行前处理,耗时较长;仪器操作复杂,需专业技术人员培训;测试结果难于分析;难于实现原位、实时、在线检测等。因此,建立快速、灵敏、高效的检测方法以实现了对污染物的原位、实时、在线检测,成为科研工作者亟待解决的一个课题。

电化学分析由于具有灵敏度高、选择性好、操作简单、抗干扰性强等诸多优点引起了人们广泛的兴趣,开发环境污染物的电化学分析方法亦为环境分析工作者所青睐。特别是近年来随着生物传感技术的进步,电化学生物传感器得到迅速的发展。电化学生物传感器是将生物感应元件与一个能够产生电化学信号的传导器结合起来的一种装置,它具有操作简易、价格低廉、分析快速、灵敏度高、样品用量少、对样品的损伤程度低、无试剂分析、环境污染小等优点,从而大大弥补了传统分析方法的不足;同时又因其本身具有体积小、携带方便、与微制造技术相兼容并能在复杂的体系中进行快速实时、原位、在线连续监测,因而具有巨大的应用潜力和广阔的发展前景。

就目前现有电化学生物传感器而言,通常采用酶、微生物、抗原/抗体、组织、细胞、DNA 等作为分子识别元件,可根据待测目标物的种类,选择合适的识别分子,从而制备检测性能较好的传感器。相对于其他分子识别元件而言,DNA 分子具有制备简单,价格低廉,易于批量化生产、纯化、修饰/标记,便于储存与运输等优点而深受科研工作者青睐。同时,随着人们对 DNA 研究的深入发展,人们对 DNA 结构的认识已不再局限于传统的单链、双链 DNA 结构,越来越多的新型 DNA 结构被科研工作者发现并证实,如 G-四联体 DNA 结构、I-结构 DNA, hairpin 结构 DNA 及能够特异性识别某些靶标分子的、具有特殊序列的 C-rich、T-rich、核酸适配体 DNA 等。在此基础上科研工作者制备了各种各样、功能迥异的电化学 DNA 生物传感器,实现了对靶标污染物分子的超灵敏、特异性、快速检测,推动了电化学 DNA 生物传感技术迅速发展。电化学 DNA 生物传感器是目前研究最多、最有发展潜力和前景的生物传感技术。

1.3.1 重金属污染物的电化学 DNA 生物传感检测

重金属是一类重要的环境污染物,因此开展重金属电化学生物传感检测方法研究具有重要的研究意义。目前为止,用于检测重金属的电化学 DNA 生物传感器主要是基于重金属与 DNA 的特异性作用,根据 DNA 与重金属离子的作用方式不同,主要分为三大类:一

类是重金属适配体电化学传感器,如铅离子适配体传感器(Xu et al., 2015)、钾离子适配体传感器等;一类是重金属特定识别 DNA 碱基的电化学传感器,如基于汞离子与碱基 T (T-Hg-T) 作用的电化学 DNA 传感器(Shi et al., 2012)、银离子与碱基 C (C-Ag-C) 作用的电化学 DNA 传感器(Gong and Li, 2011);一类是重金属特异性识别酶电化学传感器,如铅离子 DNA 酶电化学传感器(Shi et al., 2012)、铜离子 DNA 酶电化学传感器(Liu and Lu, 2007)。在上述检测原理的基础上,科研工作者通过巧妙设计 DNA 结构、核酸标记、电极界面性能改造等技术设计了各种各样的电化学 DNA 传感器,不仅实现了对单种重金属离子的特异性、高灵敏、选择性检测,也实现了对两种及多种重金属目标离子的同时检测。

1.3.2 有机污染物的电化学 DNA 生物传感检测

有机污染物进入生物体内可以直接或间接与 DNA 发生作用导致基因毒性,这也是 DNA 生物传感器对有机污染物进行检测的基础。到目前为止,科研工作者通过合理构建电化学 DNA 传感器,实现了对多种有机污染物的检测,如实现了多环芳烃的检测(Kerman et al., 2001)、芳香胺(Liang et al., 2013)、芳香酚(Liang and Liu, 2015)等的检测。但是由于有机污染物,特别是同一类污染物的数量较多、结构相似,往往在检测过程中不能实现对目标污染物的特异性识别,因此通常构建的 DNA 生物传感器可以实现对一类污染物的检测。此外,通过文献调研,到目前为止采用电化学 DNA 生物传感器对环境污染物的研究相对比较匮乏且存在一些不足,主要表现在环境污染物种类很多,而被研究的污染物较少;针对污染物单体与 DNA 作用的定性研究较多,而污染物复合体系对 DNA 产生的联合效应、量化研究较少;对一类污染物中的代表性污染物研究较多,而对该类污染物与 DNA 发生作用的系统性研究较少;体外研究污染物与 DNA 作用的模式较多,而模拟生物体内污染物与 DNA 作用机理的研究较少。此外,筛选对某一种或某一类化合物具有特异性识别作用的 DNA 片段亦受到现有技术水平限制,这也是制约电化学 DNA 生物传感器研究环境污染物的一个“瓶颈”问题。

1.4 水体环境中污染物的环境风险评估

生态风险(ecological risk, ER)是指生态系统及其组分所承受的风险,指在一定区域内具有不确定性的事故或灾害对生态系统及其组分可能产生的作用,这些作用的结果可能导致生态系统结构和功能的损伤,从而危及生态系统的安全和健康(汪芳, 2008)。生态风险评价是定量预测各种风险源对生态系统产生风险的或然性以及评估该风险可接受程度的方法体系,因而是生态风险管理决策的依据(张思锋和刘晗梦, 2010)。环境中污染物的环境风险评估流程一般如图 1.3 所示。

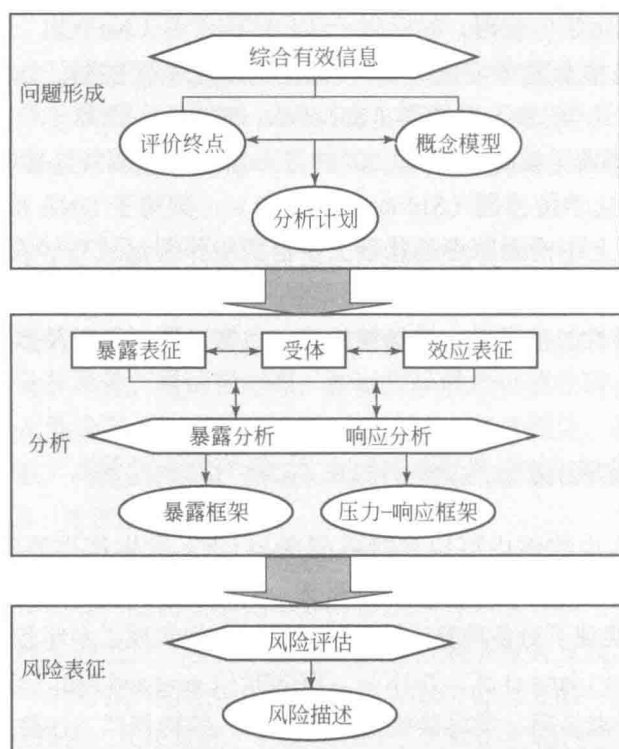


图 1.3 环境中污染物的环境风险评估流程

1.4.1 磷的环境风险评估

由于沉积物磷释放对水体富营养化和水资源管理的影响，因此沉积物磷释放的风险预测成为初期沉积物释放研究的热点。基于沉积物-水界面的铁磷循环，Jenson 等（1992b）提出了在浅水湖泊好氧沉积物表面的 P 释放风险预测，他们认为，如果表层沉积物的 Fe : P 大于 15（质量比），则沉积物释放的 P 都会被沉积物表面的 Fe 水合物吸附而束缚，不会释放到上层水体中。Ruban 等（1998）基于 Fe-P 为总 P 中的主要不稳定 P，因此也有用质量比 Fe : Fe-P 作为沉积物 P 释放的风险预测。

尽管传统的沉积物 Fe/P 释放模型认为在厌氧条件下一定会增大沉积物 P 的释放量，但实际情况并非如此。这主要是因为 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 颗粒对沉积物释放 P 的吸附与扣留，由于 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 对氧化还原环境并不敏感，吸附在其表面的 P 通常认为是永久沉积。因此，大量增加的 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 表层吸附位会增加沉积物对 P 的吸附能力。Kopáček 等（2005）确定了沉积物中发生 P 释放及滞留的 P、Fe 和 Al 的比值。他们发现在物质的量比 (mol/mol) $[\text{H}_2\text{O}-\text{Al}+\text{BD}-\text{Al}+\text{NaOH}_{25}-\text{Al}] : [\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}+\text{BD}-\text{Fe}+\text{NaOH}_{25}-\text{Fe}] > 3$ 且 $\text{NaOH}_{25}-\text{Al} : [\text{H}_2\text{O}-\text{P}+\text{BD}-\text{P}] > 25$ 时，则不会发生沉积物 P 释放到水体中。

早期对沉积物内源磷的释放是基于水体中磷的质量平衡，通过建立两箱的输入输出模型来估计内源磷负荷（Imboden, 1974）。近几十年来，研究者通过沉积物中的质量迁移