沉积物中汞的生物可利用性研究进展

锺 寰 王文雄*

(香港科技大学生命科学学部,海洋生态和生物科技分部,香港)

摘 要 沉积物是汞在水体中的主要分布相,同时也被认为是许多水生生物摄取汞的主要途径.本文综述了 近年来在沉积物中汞的生物可利用性领域所取得的最新研究进展,包括体外消化液萃取法估测沉积物中汞的 生物可利用性、可能影响汞生物可利用性的生物地球化学因素(汞在沉积物中的浓度、沉积物的组成、汞与沉 积物的接触时间、汞与沉积物的结合形式,以及沉积物中的细菌等).最后对沉积物中汞生物可利用性的未来 研究方向进行了展望.

关键词 汞,沉积物,生物可利用性,消化液萃取,生物地球化学.

1 前言

1.1 沉积物中的汞

汞是一种无生物代谢功能的有毒重金属.上世纪以来,随着工业(如燃煤发电、冶金、电池制造等) 的快速发展及汞在新领域如医学、农业、造纸业和塑料工业等中的应用,人类向水体环境中的汞排放 (主要包括工业污水排放、城市废水排放、及经过电厂燃料燃烧后产生由大气的运输和沉降进入水 体^[1])大量增加^[2].在 20世纪 50年代日本爆发居民由于食用含有高甲基汞含量的鱼而导致的水俣病 后,汞的危害日益为世界所关注,对于汞在水体中的行为及其生态毒理学也进行了大量的研究.

水体中的汞以无机态和有机态两种化学形式存在,其中无机态主要包括元素汞(elemental Hg),亚 汞离子(Hg²⁺)和汞离子(Hg²⁺),而有机形态主要有甲基汞(CH₃Hg)和二甲基汞(CH₃HgCH₃).由于汞 与沉积物中有机物及其它无机颗粒的强结合力,水体中的汞主要分布于沉积物中^[3·5].在沉积物中,无 机汞的浓度通常远高于甲基汞.如在沿岸沉积物中,甲基汞只占总汞的一小部分(0 1% -0 75%,平均 约为 0 47%),这一定程度上是由于无机汞的颗粒活度(影响其与沉积物颗粒的结合力)远高于甲基汞, 无机汞在沉积物中的分配系数(Partition Coefficient K_d)通常为 $10^3 - 10^5$,而甲基汞的分配系数则为 $10^{1.5} - 10^{3.5}$.但因为甲基汞具有更高的毒性,并且其更容易在生物中、特别是食物链中处于较高位置的 物种(如鱼类)中富集,而直接威胁人类健康,故甲基汞相对无机汞受到更多的关注.

沉积物作为汞在水体中的主要分布相及众多水生生物的栖息地(如蟹、海参、蛤、星虫等),也就成为了包括食用水产在内的许多生物吸收汞的主要途径^[6].因而对于沉积物中汞的生物可利用性及其影响因素的研究,对于预测汞的生物富积和食物链传递,以及水体中汞的生态风险评估均有重大的意义. 1.2 污染物的生物可利用性

并非所有存在于环境中的污染物都可以被生物所吸收利用,并在生物体内产生毒性效应.因而在生态毒理学中,用生物可利用性来描述环境中污染物与生物界交互作用能力的大小.生物可利用性在不同领域中有着不同的定义,生态毒理学学者也对其有不同的理解.简单的说,生态毒理学中所研究的生物可利用性是指环境中污染物直接被生物所利用及在生物体内产生效应的难易.换言之,生物可利用性越高,则污染物越容易为生物所吸收利用.美国国家研究委员会(NationalResearch Council⁷⁷)综合了对于生物可利用性的不同观点,将与固相(沉积物及土壤)结合污染物的生物可利用性描述为一系列的过程:污染物与固相的结合及从固相释放的过程;与固相结合或已从固相释放的污染物迁移到达生物膜的过程;污染物从外部环境穿过生物的生理屏障(如细胞膜)进入到生物体的过程.

近年来,污染物的生物可利用性成为了生态毒理学的一个重要研究方向,因为对于生物可利用性及

2010年7月16日收稿.

其影响因素的了解程度,直接影响了对污染物在生物体内富积的预测.污染物生物可利用性研究的结果,可以应用于人体健康风险评估、生态风险评估、以及环境管理和立法等领域.例如,研究污染物的生物可利用性可以降低风险评估的不确定性,以及根据不同环境中污染物生物可利用性的高低确定环境修复的优先级别.生物可利用性的研究也有助于提高污染物清理活动的效率,如减少对低生物可利用性环境中污染物的清理投入.然而,由于存在大量可能影响污染物生物可利用性的因素,如生物地球化学因素(污染物的形态、浓度、沉积物组成等)及生物生理因素(如污染物在生物消化道中的萃取过程等)等,目前各国对于生物可利用性的运用仍主要停留于在评估污染物暴露时采用一些默认值或实验值来估测其生物可利用性,而非进行机理性的预测.近来,越来越多的环境界人士认识到了生物可利用性的重要性,而其在风险评估中的运用也日渐增多.虽然"生物可利用性"的称呼并未获得正式的法律认可, 其概念却已被运用于生物固废的管理与处置之中^[7].

鉴于生物可利用性的重要性,对于影响污染物生物可利用性因素的研究也就显得极为迫切. 美国国家研究委员会在 2003年列出了阻碍人类对于生物可利用性理解、预测和运用的几大急需填补的知识空缺^[7],其中包括了下文将要详细论述的几个方面: (1)对于生物可利用性的定量化、模型化描述; (2)对于污染物与固相之间相互作用的深入了解,尤其是污染物与固相的接触时间 (aging)对于污染物从固相释放的影响; (3)对于可以影响生物可利用性的生物生理因素的深化研究; (4)对于自然环境层面生物可利用过程的机理性知识. 近年来,得益于新实验技术的推广 (如放射性同位素示踪技术),及新研究方法的发明和运用 (如通过逐步萃取法分析汞在沉积物中的地球化学形态),沉积物中汞的生物可利用性研究取得了显著的进展,并在一定程度上填补了以上提到的这些知识空缺.

根据美国国家研究委员会所提出的定义,我们在图 1中描绘了沉积物中汞的生物可利用性过程、及 本文所综述影响汞生物可利用性的因素,这些因素几乎涉及了上文所提到的几大知识空缺.生物地球化 学因素,如沉积物汞浓度、沉积物组成、汞与沉积物接触时间、沉积物中的细菌等,通过改变汞与沉积物 的结合(如汞的地球化学形态)从而影响了沉积物中汞在生物消化道中的释放和吸收;而生物生理因 素,包括汞的消化液萃取、消化液组成、消化液浓度等则直接影响了消化道中汞从沉积物上的释放.这些 因素综合作用于汞的生物可利用性过程之中,从而影响了沉积物中汞的生物可利用性和吸收.下面,我 们将依据这个框架对近期研究进行分类综述.



图 1 本文所涉及的沉积物中汞的生物可利用性过程及其影响因素

2 沉积物中汞的消化液萃取

2.1 通过体外消化液萃取法估测沉积物中汞的生物可利用性

在早期的研究中,估测沉积物中金属的生物可利用性主要采用酸萃取法和直接暴露法.酸萃取法是利用酸溶液 (如 lm of L⁻¹的硝酸或盐酸)萃取沉积物中的金属.这种方法通常高估了金属的生物可利用性,并且缺乏机理性解释,金属的酸萃取与生物实际的金属吸收和富积也缺乏相关性^[7].而直接暴露法则是将生物直接暴露于为金属污染的沉积物,测定金属在生物体内的富集.这种方法虽具有生物学上的

Fig 1 Bioavailability process of mercury in sediments and the factors that could affect mercury bioavailability

意义, 却耗时且较难操作, 受生物个体差异及生理状态的影响也很大, 所以估测生物可利用性的结果变 化很大.

近年来,一种更为简便快捷,且结果更加稳定的方法,即体外消化液萃取法,被越来越多地运用于估 测沉积物中金属的生物可利用性.体外消化液萃取法,是指在体外利用从生物体提取或人工配制的模拟 消化液 (如模拟消化液中的氨基酸和蛋白质组成)萃取食物 (如生物组织、沉积物等)中的污染物,模拟 污染物在消化道内吸收的生理过程,以估测污染物的生物可利用性.因为并非所有可被消化液从食物中 萃取的污染物都能被生物所吸收,这种方法实际上指示了污染物最大限度的生物可利用性.体外消化液 萃取法其实早已应用于模拟和研究人类肠道对于食物的吸收,而其在研究沉积物中污染物生物可利用 性方面的应用,则始于 M aver等在 1996年对于底泥无脊椎动物体外消化液萃取污染物的研究^[8].

尽管可为消化液萃取的污染物并不一定可被生物所利用,体外消化液萃取方法由于其简单、快捷以及可标准化、可定量化等优点,而被广泛应用于包括汞在内的金属生物可利用性研究之中^[7-21].

为了检验消化液萃取法在估测汞生物可利用性上的可靠性, 消化液萃取效率 (沉积物中所能为消 化液萃取的汞占沉积物中总汞的比例)被用来与汞的同化效率 (Assin ilation efficiency, 即生物从沉积物 中吸收同化进入体内的汞占生物摄取沉积物中总汞的比例)进行比较, 因为后者是一种能更为直接地 指示金属生物可利用性, 但操作上更为复杂耗时的指标. 研究发现, 对于以沉积物为食的底栖生物星虫 (*Sipunculus nudus*)与菲律宾蛤仔 (*Rud itap es philipp inarum*), 消化液萃取效率与同化效率存在显著的正相 关关系^[19]. 在这项研究中还发现, 对于无机汞, 萃取效率高于同化效率, 说明只有一部分被消化液萃取 的甲基汞可以被生物所同化; 但对于甲基汞, 两种效率则存在近乎 1:1的关系, 即几乎所有在消化道中 被萃取的汞都被生物所吸收同化进入体内. 研究说明, 生物所能从消化道中吸收的汞受消化液萃取步骤 所限制, 因而作为整个汞吸收过程的关键性步骤, 消化液萃取可以用来估测汞的生物可利用性.

为了提高消化液萃取法估测汞生物可利用性的可靠性,需要深入了解消化液萃取汞这一生理过程 的机理.研究普遍认为,金属的消化液萃取是一个配位体络合的过程而非一个酶反应过程^[9,12,13,14,22].因 而找到消化液中将金属络合、萃取出来的配位体以及金属在消化液中的结合方式,就显得极为重要.

之前的研究发现,消化液萃取金属的量会随消化液中总氨基酸浓度的增加而增加^[9,12,14],但是不同 氨基酸对金属萃取的相对重要性却并不知晓,各种消化液组分(如游离氨基酸和蛋白质)在萃取中所起 的作用也不明了.在 2006年, Zhong和 W ang^[20]利用放射性同位素示踪技术测定了 17种氨基酸、底栖食 泥生物 (包括星虫和海参)消化液中纯化提取的蛋白质、以及模拟消化液的常见重要组分牛血清白蛋白 对沉积物中无机汞的萃取能力.在这个开创性研究中,发现半胱氨酸是这些底栖生物消化液中络合萃取 无机汞的主要氨基酸,其对于无机汞的萃取效率远高于其它氨基酸,这是由于半胱氨酸中含有与汞具有 最强结合力的巯基官能团 (thiol groups), 而使得半胱氨酸与无机汞的络合稳定常数 K 高达 $10^{-15.28 [23]}$. 随后,依照所测得的生物消化液中游离氨基酸或总氨基酸的浓度,用氨基酸配制了模拟星虫和海参消化 液,并以此萃取沉积物中的无机汞,实验结果显示,模拟消化液的萃取效率高于生物消化液,而在去除半 胱氨酸组分后,模拟消化液的萃取效率下降了超过 90%.因而,沉积物中的无机汞可能主要是通过与消 化液中的半胱氨酸位点络合而被萃取出来.同时,发现消化液中的蛋白质组分在无机汞萃取中起了很大 作用, 生物消化液、消化液纯化蛋白质以及牛血清蛋白对于无机汞的萃取效率存在强相关性 (相关系数 的平方达到 0 982和 0 929), 而纯化蛋白质的萃取效率大约为整体消化液的 25%, 说明除游离氨基酸 外蛋白质在萃取中也起着相当重要的作用,这可能是由于蛋白质中存在的大量半胱氨酸位点.为了进一 步研究消化液不同组分在萃取中的贡献,采用了切向超滤技术 (cross flow u ltrafiltration),测得了无机汞 在消化液中不同分子大小段的分布:当消化液中的无机汞浓度从 1 09ng mL $^{-1}$ 提高到 19 3ng mL $^{-1}$,无 机汞在 100kD (千道尔顿,包括消化酶等大分子蛋白质)以上分子段的比例从 40% 提高到 96% (浓度从 0.4 ng mL^{-1} 升至 18.5 ng mL $^{-1}$), 而在 10kD(游离氨基酸、多肽、金属硫蛋白等小分子化合物)以下分 子段的浓度则基本不变 (0 56-0.64 ng mL⁻¹), 在中间分子段 (10-50kD, 50-100kD)的比例则较低. 这样的分布特点可能是由于通过萃取进入消化液的无机汞首先与结合能力最强的小分子巯基化合物 (如半胱氨酸)结合,而当无机汞浓度升高使得这些优先结合位点达到饱和后,无机汞则会主要与大分 子蛋白质结合.

Zhong和 W ang 在随后的研究中提出了甲基汞的消化液萃取机理^[17].研究发现,对于甲基汞,半胱 氨酸依然具有所有氨基酸中最高的萃取效率,但并不像对无机汞那样处于绝对优势,其它氨基酸如天冬 氨酸 (Met)、组氨酸 (His)等也有较高的萃取效率、这是由于甲基汞与含巯基的半胱氨酸的结合力弱于 无机汞^[24]. 即便如此, 游离及位于蛋白质上的半胱氨酸仍可能是从沉积物络合萃取甲基汞的主要位点. 在无粘土或无有机物组分的人工沉积物中,半胱氨酸(浓度等于星虫消化液中水解总半胱氨酸的浓度) 对于甲基汞的萃取效率与生物消化液相近,而牛血清白蛋白 (BSA,浓度等于星虫消化液中蛋白质的浓 度)的萃取效率则与生物消化液呈近乎 1:1的关系. 在含有粘土或有机物的人工沉积物中, 半胱氨酸对 甲基汞的萃取效率较低,则可能是由于游离半胱氨酸为沉积物中的粘土或有机物吸附而导致,因而从整 体上说, 甲基汞与无机汞的消化液萃取机理, 都是通过消化液中的含巯基有机物夺取沉积物中的汞. 然 而消化液不同组分对于甲基汞萃取的贡献却与无机汞不尽相同.同样通过切向超滤技术发现.星虫消化 液中绝大多数的甲基汞分布在大于 100kD(千道尔顿)分子段(72%-81%),也就是说甲基汞萃取主要 得益于其与消化液中大分子蛋白质而非小分子的络合,这同样可能是由于甲基汞与游离半胱氨酸相对 较弱(相对无机汞而言)的结合力以及游离氨基酸较蛋白质更容易吸附于沉积物上,同时还发现,虽然 甲基汞在沉积物中主要与有机物结合 (如腐殖酸、富里酸等,将在33中详细论述),在消化液萃取过程 中,甲基汞被消化液蛋白质等从这些有机物中夺取而进入消化液,而并非以甲基汞-有机物络合物的形 式被整体萃取,这可能是由于蛋白质与甲基汞的结合力较沉积物中有机物强.

鉴于巯基、游离氨基酸 (特别是半胱氨酸)、蛋白质在汞萃取中所起的关键性作用, 它们在消化液中 的浓度也会影响汞的生物可利用性. 星虫消化液中的游离半胱氨酸、蛋白质分别是海参消化液的 5 3 倍、10 5倍, 星虫消化液或模拟消化液 (以氨基酸配制)对无机汞的萃取效率则是海参的 9倍或 8-11 倍^[20], 这个结果与之前研究观察到的消化液萃取金属量随消化液中总氨基酸浓度增加而增加的现象相 吻合^[9,12,14], 同时也进一步证实了这些含巯基的氨基酸、蛋白质在萃取中所起的关键性作用. 因此可以 推断, 不同生物消化液中含有巯基、半胱氨酸或蛋白质的浓度差异 (如星虫与海参), 会极大地影响这些 生物对于沉积物中汞的吸收乃至生物富集, 当然这种推断还需要更多的实验数据和野外调查来支持.

这些近期关于汞消化液萃取的研究较为直接地阐明了消化液萃取沉积物中汞的潜在机理,即巯基 是汞在消化液中结合的主要位点,消化液中含有巯基的游离半胱氨酸或蛋白质是络合萃取汞的主要物 质,而它们的相对重要程度则可能是由各自的半胱氨酸位点数量、结合位点与汞的相对比例(汞:巯基) 以及不同消化液组分在沉积物上的吸附所决定.这些机理性的信息将有助于发展和完善消化液萃取这 一方法在估测汞的生物可利用性方面的应用.

2 3 汞的消化液体外萃取法应用展望

体外消化液萃取法作为一种简便、快捷、稳定和具有一定生物生理相关性的估测汞生物可利用性的 方法,近年来已在生态毒理学领域获得了广泛应用.另外,这种方法在生态风险评估(特别是暴露评 估)、环境监测等工作中的应用也存在较大发展空间,如用于污染水体沉积物汞的生物可利用性的快速 甄别等.体外消化液萃取法在现实中的应用和推广可能存在两个前提条件:(1)消化液萃取汞能够指示 生物真实的暴露情况,上文所引述的近期研究已经显示消化液萃取与直接指示生物暴露的指标,如同化 效率等存在显著相关性,而类似的相关性对于其它金属也已有报道^[21,25,26],虽然这一相关性的确认还需 要更多的野外调查和实验室研究来支持,但是作为消化道金属吸收的限制性和关键性步骤,消化液萃取 对金属生物可利用性的指示能力已获广泛认可^[57]:(2)能够获取足够量可用于萃取的生物消化液,或 能够以较为简便和经济的方法人工配制与生物消化液具有类似萃取能力的模拟消化液.在实验室研究 中通过采集和提取生物消化液来进行萃取是可能的(如每一星虫个体大约可收集 0 lmL的消化液,每 一海参个体可收集 10—20mL消化液),而在较大规模的现实应用,如暴露评估中,生物消化液在数量上 却难以满足需要,因而需要配制模拟消化液.以上的机理研究对于模拟消化液的配制提供了一些可供参 考的信息.因为消化液萃取汞的本质是消化液中的含巯基有机物(如游离氨基酸、蛋白质等)从沉积物 的结合位点夺取汞,因而一些已经商品化的含巯基蛋白质可能是配制人工消化液的合适选择.如之前提 到的牛血清白蛋白(BSA),其对于汞的萃取效率与生物消化液具有良好的相关性,甚至是 1:1的关 系^[17 20]. 这可能是由于牛血清白蛋白中含有 6% 的巯基位点^[27], 因而较为良好地模拟了消化液中蛋白 质对于汞的萃取. 当然, 在现实运用中牛血清白蛋白的成本较高 (每克售价 8—40元人民币), 故仍需进 一步研究寻找更为廉价的替代品. 较早期的研究曾经采用天然海水或酸化的海水来模拟食泥生物 (如 星虫、海参等, 其消化道通常与外界海水相连通)或双壳类生物 (如贻贝、蛤、扇贝等, 其消化液通常呈酸 性)的消化液^[28 31], 然而这些模拟消化液对于食物中金属 (如镉、铬、银、锌)的萃取与金属的生物吸收或 富集之间的关系却并不稳定. 其中镉是一个例外, 已有的研究显示, 其为天然或酸化海水的萃取与其生 物吸收或富集存在较为稳定的相关性^[28-31], 这可能是由于镉与沉积物结合力较弱, 因而较易在中性或 酸性条件下从沉积物中解吸, 故其生物吸收为其解吸过程所控制. 但是对于汞, 其与沉积物中有机组分

可行. 除了在水生生物方面的应用外,近年来,也有一些研究利用模拟人体消化液估测沉积物、土壤及固 废中汞在人体消化道中的吸收^[32-33]. 与早期人体体外消化液萃取的运用相比,近期的这些研究更强调 了机理性解释而非简单的经验性运用,如利用汞的地球化学形态来解释汞的生物可利用性^[32].展望未 来,在掌握足够机理性知识后,体外消化液萃取法无疑会在汞的人体健康风险评估等领域起到更大的 作用.

的强结合力,使其较难在酸性条件下大量解吸,因此利用中性或酸性海水模拟汞的消化液萃取并不

3 生物地球化学因素对于沉积物中汞的生物可利用性的影响

3.1 汞的地球化学形态

汞在沉积物中的地球化学形态,或称汞的固相形态 (solid speciation),简单地说是指汞与沉积物不 同相态 (地球化学相态, geochem ical phase)的结合, 如与碳酸盐相结合、与铁锰氧化物相结合、与有机相 结合、与硫化物相结合等.由于汞与不同相态的结合强度不同,在不同相态中的分布也不同,故而汞的地 球化学形态可以影响其生物可利用性.很早期的研究就已经开始考虑金属在沉积物中的形态、尤其是其 在不同地球化学相态中的分布对于金属在海洋无脊椎动物体内富集的影响^[3436].对于许多金属,如镉、 锌、铜等,也已存在较为成熟、并已广泛应用的测定其地球化学形态的方法:五步萃取法^[37].但是于汞而 言,较早的测定其地球化学形态的方法则存在诸如检测限过高、相态划分缺乏生物地球化学意义等问 题,这些问题极大地制约了我们去了解汞的地球化学形态对其生物可利用性的影响. B loam 等人在 2003 年发明了一种新的逐步化学萃取法 (Sequential chemical extraction, SCE), 测定沉积物中汞的地球化学形 态[38]. 这种方法将沉积物中的汞划分为 5个具有生物地球化学意义的相态, 并用不同化学溶剂逐步萃 取出不同相态中的汞. 这 5个相态包括: 水溶相 (F1), 如氯化汞 (HgCl)等, 以去离子水萃取; 胃酸溶解 相 (F2), 包括氧化汞 (HgO)、硫酸汞 (HgSO₄)等, 以_IH为 2的盐酸、醋酸混合溶液萃取; 有机及其它络 合物相 (F3)包括汞与腐殖酸、氯 (Hg2Cb)等的络合物,以 1 mol L^{-1} 的氢氧化钾溶液萃取;强络合相 (F4),包括汞与铁锰氧化物、无定形有机硫化物等的络合物,以及元素汞和结合于矿物质晶格结构中的 汞,以 12 mol L⁻¹的硝酸萃取;硫化物相(F5),包括与硫结合的汞,如硫化汞(HgS)等.虽然这种方法中 的各相态从一定程度上来说是一种人为定义,并且某些相态间存在重叠 (如 Hg2 Cl2可以存在 F3, F4两 个相态中),但其相对较低的检测限 $(0 \ 1-5ng^{-1})$ 、具有一定生物地球化学相关性的相态划分、和较 为方便轻松的操作(每个相态的萃取时间为 1d左右,避免了之前五步萃取法所必须的夜间操作),仍使 得其不失为一种研究不同地球化学形态中汞的生物可利用性的有力工具. 目前, 这种逐步化学萃取法 (SCE)已广泛应用于沉积物和土壤中汞的研究^[15]18-20]38, 39-41]. 其它测定土壤和沉积物中汞形态方法的详 见 AbiGhanem 和 Bermond在 2009年的一篇综述^[42].

由于汞在不同地球化学相态中与沉积物的结合强弱不同,因而其生物可利用性也不同,故汞在不同 地球化学相态的分布可以控制其生物可利用性. Zhong和 W ang在 2006年的一篇文章中系统地研究了 汞在不同地球化学相态的分布对其生物可利用性的影响^[19]. 他们发现在有氧沉积物中,绝大多数的无 机汞分布在有机及其它络合物相 (F3)和强络合相 (F4). 通过消化液萃取法估测不同沉积物中汞的生物 可利用性,结果显示汞的生物可利用性主要受 F3和 F4这两个相态所控制: 消化液所萃取的无机汞主要 来自于强络合相 (F4),而有机及其它络合物相 (F3)中的无机汞则基本不能被萃取,其它相态对于汞萃 取的贡献相对很小.因而推断在有氧沉积物中无机汞的生物可利用性主要由其在强络合相(F4)的分布 所决定,而汞在有机及其它络合物相(F3)的分布则会抑制其消化液萃取.之后的一项研究^[18]进一步证 实了这一推断:星虫消化液萃取无机汞的量与无机汞在 F4相态中的浓度成正比,而无机汞的萃取效率 则与其在 F3中的分布成反比.有机及其它络合物相中的无机汞之所以很难被生物所利用,可能是由于 无机汞与有机物的强结合(如与巯基结合),这一点将在 3.3中讨论.而分布在强络合相中(F4)的无机 汞,可能是与一些结合力较弱的有机物官能团或其它无机矿物质络合,相比 F3中的汞与沉积物的结合 力较弱,故而较容易被消化液所萃取.虽然无机汞在水溶相(F1)和胃酸溶解相(F2)中的结合相比在 F3,F4中更弱,从而更易被萃取,但由于通常情况下汞在这两个相态的分布较少,故它们对于沉积物中 汞的总体萃取量影响不大.然而,在较高汞浓度下,这些弱结合态也可能起到较大作用(见 3 2).

由于如汞浓度、沉积物组成、汞与沉积物接触时间等地球化学因素可能影响汞在不同地球化学相态 中的分布,从而影响汞的生物可利用性,所以以上研究结果(尤其是不同相态中汞的生物可利用性)使 得利用汞的地球化学形态分析(逐步化学萃取法,SCE)来进行下述机理性研究成为可能.

3 2 汞在沉积物中的浓度

沉积物中金属的浓度可能由于以下两方面的原因影响沉积物金属的生物可利用性:一方面,较高的 金属浓度会使得沉积物中的强结合位点达到饱和,使得更多金属"溢出"进入较弱的结合位点,从而提 高可为生物所利用的金属所占比例(即所谓"溢出效应");另一方面,较高的金属浓度可以降低生物消 化液中起萃取作用的物质与金属的比例,从而降低金属萃取效率.这两方面的作用可能同时存在、相互 抵消,因而导致金属浓度对其生物可利用性产生复杂的影响.

对于沉积物中的汞, 近来的研究也观察到了这样的 "溢出效应". 2006年的一项研究发现, 随着沉积物中无机汞的浓度从 6 77 µg g⁻¹提高到 30 4 µg g⁻¹, 无机汞的同化效率从 19% 增加到 32%, 而萃取效率从 46% 增加到 60% ^[19]. "溢出效应"被用来解释这一现象: 随着浓度的提高, 无机汞在强结合位点(如巯基)达到饱和^[43,44], 从而溢出到弱结合位点, 而较易在消化道中被萃取、利用. 汞的地球化学形态分析证实了 "溢出效应"的存在, 随着沉积物中无机汞浓度的提高, 汞从 F3 F4两个较强结合相中溢出, 进入到弱结合相 F1 F2(无机汞分布由 0 3% 升至 23%), 于是更多的汞可以被消化液所萃取. 当汞浓度由 6 77 µg g⁻¹升到 30 4 µg g⁻¹时, F1+ F2+ F5相态对于汞萃取的贡献出现拐点. 与无机汞不同, 浓度对于甲基汞的生物可利用性的影响则相对较小, 在较低浓度范围内(0 11-0 54µg g⁻¹), 甲基汞浓度的升高对其同化效率(67% - 78%)和萃取效率(78% - 82%)没有显著影响, 而当其浓度升至 1 26 µg g⁻¹时, 生物可利用性反而显著降低至 61% (同化效率)和 73% (萃取效率)^[19]. 甲基汞之所以与无机汞相比受浓度升高的影响不同, 可能是由于其与沉积物结合更弱, 极易被萃取出来, 故其 "溢出效应"不明显, 反而随浓度升高甲基汞与消化液中萃取物质 (如蛋白质)比例下降, 甲基汞的生物可利用性也 随之下降.

另一项涉及汞的 "溢出效应 "的研究则根据无机汞生物可利用性的大小定义了沉积物中汞的惰性 库 (refractory pool)和可交换库 (exchangeable pool)^[20]. 而无机汞在这两个库中的分布取决于其在沉积物 中的浓度: 在较低汞浓度下, 汞主要分布于结合力较强的惰性库 (如与有机物上的巯基结合), 因而具有 较低的生物可利用性; 而当汞浓度升高使得惰性库饱和后, 汞则会分布于结合力相对较弱的可交换库 (如与无机矿物质结合^[45]), 并且随着汞浓度的持续提高, 汞与沉积物的结合会越来越弱, 其生物可利用 性则会相应提高. 该假设在一项实验中得以证实, 两个库的分界线位于 4 µg g⁻¹左右, 当无机汞浓度低 于分界浓度时, 无机汞萃取效率持续处于低位, 而当浓度超过分界线时, 萃取效率则随浓度线性上升. 分 界浓度的大小受到沉积物与消化液中强结合位点 (如巯基)对无机汞的竞争所影响.

对于汞的"溢出效应"的深入了解,还需要更多的研究.而"溢出效应"这一现象应在环境管理中得 到重视,如可以在大量野外调查的基础上根据沉积物组分(如有机物、无机矿物质等)建立模型估测其 惰性库的容量,并控制汞浓度低于分界浓度,以确保沉积物中的汞较难为生物所利用.

3 3 沉积物组成

3 3 1 有氧沉积物

沉积物是由风化及生物活动产生的不溶性产物所组成的.这些风化产物主要包括原生矿物质(如

硅酸盐等)和次生矿物质(如粘土、铁锰氧化物等),而生物活动的产物则包括腐殖物质(hum ic substance),其它有机质和无机质(如动物骨骼中的碳酸盐).硅酸盐在地壳中的比例超过 90%,因而也成为土壤和沉积物中的主要组分.在硅酸盐中,石英和长石是原生矿物质的主要成分,而粘土(如蒙脱石,montmorillon ite)则是次生矿物质的主要成分.除这些主要矿物质外,铁和锰的氧化物是含量最高的副矿物(accessoryminerals),有机和其它含碳物质也会随时间逐渐在沉积物中积累,甚至可能达到很高的比例.如曾有报道有机组分在河口湿地沉积物中比例高达 20%^[7].各种沉积物组分为金属提供了不同数量和强度的结合位点,因此沉积物的组成可以直接影响金属与沉积物的结合、在不同地球化学相态的分布、以及金属的生物可利用性.虽然石英在沉积物中所占比例更高,粘土矿物质却通常被认为是控制金属与沉积物结合的最重要的无机组分,这是因为粘土颗粒(粒径多小于 0.002mm)的比表面积远高于石英颗粒(粒径多大于 0.05mm)^[46].通常情况下,金属在次生矿物质(如粘土)中的浓度高于其在原生矿物质(如石英)中的浓度(可相差一个数量级).与石英一样,碳酸盐一般来说也与金属结合较弱^[5]. 铁锰氧化物在沉积物中所占比例虽然较低(一般少于百分之十),但却可以结合 10% — 50% 的金属^[5]. 沉积物有机组分中的腐殖酸(hum ic acid)和富里酸(fulvic acid)也是结合金属的重要组分,其中富里酸由于存在更多的官能团而具有更高的金属结合能力.

之前的研究早已发现,由于有机物(organic matter, OM)与汞具有极强的结合力而使其成为沉积物 中汞的主要结合物,汞与沉积物中有机物的结合会降低汞的颗粒活性(particle activity)和生物可利用 性^[94749].而近期的研究结合汞的地球化学形态分析,进一步揭示了有机物以及其它沉积物主要组分对 于汞的生物可利用性的影响及其机理.下面将具体介绍这些近期的研究进展.

(1)有机物和粘土是沉积物中控制无机汞地球化学形态及生物可利用性的最重要组分, 沉积物中的无机汞主要以有机络合物的形式存在, 而这些络合物主要是与沉积物中的粘土组分结合. 由于存在有机物 (腐殖酸, 富里酸)包裹 (即将无机颗粒物与有机物溶液混合接触一段时间使得有机物包裹无机颗粒, 以制备含有机物的人工沉积物^[30]), 无机汞与有机物的强烈结合使得这些人工沉积物具有较强的汞结合能力, 而当去除有机物包裹后, 无机汞浓度则大幅下降, 说明汞主要是与有机物结合. 同样, 在去除粘土组分后, 沉积物结合的汞下降了约三分之二, 而去除铁锰氧化物后汞浓度则无明显变化, 间接证明有机物及其络合的无机汞主要结合在粘土颗粒上, 这可能是由于粘土相比其它无机颗粒物具有更高的比表面积, 因而可以吸附更多的有机物. 另外一些研究也报道了与有机物混合后的颗粒对于汞的结合能力增强^[30,50-51].

(2)在较短接触时间内,与沉积物中有机组分结合的无机汞可能被生物所利用,而粘土组分则会降低汞的生物可利用性.经过有机物 (腐殖酸,富里酸)包裹后的人工沉积物,其无机汞萃取效率 (30% - 55%)远高于未包裹的沉积物 (7%),说明与有机物络合后的无机汞可能为消化液所大量萃取.其它研究也曾发现无机汞与腐殖物质 (hum ic substance)尤其是富里酸的络合物具有很高的生物可利用性^[5253].这一结果与通常所认为的有机物抑制汞的生物可利用性的观点^[48,54]相矛盾.无机汞有机络合物与沉积物的接触时间可能可以解释这一矛盾,Zhong和 Wang^[19]发现随着接触时间的增加,无机汞可能会在沉积物中逐渐转移而与更强的结合位点结合^[55],从而使得其更难为消化液所萃取,生物可利用性也会降低.所以从长期来看,无机汞与有机物的强烈结合还是可能降低其生物可利用性.关于接触时间这一因素,会在 3.4中进行讨论.粘土的作用则与有机物包裹相反,当去除粘土组分后,汞的消化液萃取效率从 30% 提高到 55%,这是由于无机汞有机络合物与粘土颗粒的强烈结合所致^[19].另外,由于铁锰氧化物在沉积物中所占比重很小,其存在与否对无机汞的生物可利用没有显著影响.所以,有机物和粘土也是控制沉积物中无机汞生物可利用性最重要的两个组分.

(3)与不同沉积物组分结合的无机汞具有不同的地球化学相态分布特点^[18]:无机汞与富里酸的络 合物主要分布在 F4(强络合相)相态,而与腐殖酸络合的无机汞则主要分布在 F3(有机及其它络合物 相)和 F4相态^[18]3];经过有机物包裹后,粘土及铁锰氧化物中的汞在 F3(腐殖酸包裹后增加 9—1333 倍)和 F4(富里酸包裹后增加 4—193倍)相态中大幅增加,而石英和碳酸钙中的汞则在水溶相 F1(2—8 倍)显著增加,这一区别可能是因为有机物在石英和碳酸钙颗粒上的吸附相对较弱,因而汞的有机络合 物主要分布在 F1相态中,而有机物在粘土和铁锰氧化物颗粒上的吸附则较强,故汞的有机络合物主要 分布在 F3和 F4相态中. 将这些分布特点结合 3.1中所述无机汞在不同地球化学相态中的生物可利用 性,则可能解释沉积物组成对无机汞生物可利用性的影响. 例如前文论及的沉积物中可生物利用(为消 化液萃取)的无机汞主要来自于强络合相(F4), Zhong和 W ang¹¹⁸¹显示了无机汞在 F4中的浓度与无机 汞被消化液萃取量之间的关系,可以看出,代表粘土 F4中的无机汞较难被消化液所萃取(可能由于有 机物在粘土上的吸附较强),而 F4又是无机汞在粘土中的主要分布相态,这就解释了为什么与粘土结 合的无机汞生物可利用性较低.

沉积物组成对于甲基汞生物可利用性的影响与无机汞类似,甲基汞也主要是与有机物络合后结合于粘土组分中,并且有机物包裹也会增加甲基汞在沉积物中的浓度以及其消化液萃取^[17,56].与无机汞 一样,粘土组分也会降低甲基汞的生物可利用性^[17,57].

鉴于沉积物组分对于汞在沉积物中的生物可利用性具有重要影响,在评估沉积物中汞的生态风险时,应更多地考虑不同沉积物组分、尤其是那些可以影响生物可利用性的关键组分(如有机物、粘土)的 影响.

332 厌氧沉积物

在厌氧沉积物中, 无机汞主要是通过吸附或共沉淀的形式与含硫化合物相结合^[389]. 早期研究发现, 厌氧沉积物中的含硫组分, 特别是酸可挥发性硫化物 (acid volatile sulfides AVS, 沉积物通过冷酸处理可以挥发出硫化氢的所有硫化物的总称), 控制着无机汞的形态和生物可利用性^[7,28]. 一般认为, 硫化铁 (FeS)是 AVS的主要组分, 与 AVS结合的金属无法被生物所利用^[60,61]. 然而 AVS结合金属无法利用 这一观点在许多情况下并不成立^[62,63]. 这些关于 AVS对金属生物可利用性影响的不同观察结果, 可能 是由于缺乏对 AVS组分的准确了解和测定. 而对于 AVS的组成到目前也并未形成统一的意见^[61,64,65]. Rickard和 Morse在 2005年的一篇综述中提出, AVS可能是由硫化铁 (FeS)、二硫化亚铁 (FeS₂)、硫富铁 (Fe₅S₄)、溶解态硫 (如 S²⁻, HS⁻, H₂S)等各种硫化合物所组成的复杂动态体系. 基于与 AVS结合的金属不可被生物利用的观点, 早期对于厌氧沉积物中金属生物可利用性估测主要采用的是 AVS-SEM (sin ultaneously extracted metal 同步萃取金属量, 旨在用酸提取硫化氢过程中所萃取金属的量)法, 即比较 AVS与 SEM 的浓度: 如果 AVS的浓度大于 SEM, 金属被 AVS所结合而不能为生物利用; 如果 SEM 的浓度大于 AVS 则表明存在不被 AVS结合的金属, 而这些金属可以被生物所利用. 这种方法的问题在于未必所有与 AVS结合的金属都不可生物利用. 另外, 一些重要的含硫化合物, 如二硫化亚铁 (沉积物中一种主要的还原性硫化合物^[64])通常并未被包含在 AVS的测定中. 因此, 有必要系统地研究不同含硫化合物中金属的生物可利用性.

近期的一项研究^[15]发现,在厌氧沉积物中,无机汞的主要结合物不仅包括硫化铁(F&,通常 AVS 测定中所包含的主要含硫化合物),还包括了二硫化亚铁 (FeS_2) 和硫离子 (S^{2-}) :在人工厌氧沉积物中 只要存在三种主要含硫化合物 (FeS, FeS, S^{2-}) 中的任一种, 沉积物都可以维持很高的无机汞结合能 力,而且不受有机物(有氧沉积物中无机汞的主要结合物)存在与否的影响;而如果同时去除三种硫化 合物,厌氧沉积物的无机汞结合能力则大幅下降超过 80%.另外,他们还发现与不同含硫化合物结合的 无机汞具有不同的地球化学形态和生物可利用性. 与 F 🔂 结合的无机汞主要分布于 F3(有机及其它络 合物相)相态,而与 FeS_2 结合的无机汞则主要分布于 F4(强络合相)相态,无机汞与 S^{2-} 反应形成的硫化 汞 (HgS)分布于 F5(硫化物相)相态,因而可以通过无机汞在不同地球化学相态的分布来推断在厌氧沉 积物中无机汞的主要结合物. 在模拟厌氧沉积物中, 无机汞主要分布于 F4相态, 表明其主要与 FeS,结 合,进一步证实了 FeS2在厌氧沉积物中的重要性.另外,与 FeS2结合的无机汞部分可为生物所利用,而 与 FeS结合的无机汞则基本无法利用.因而厌氧沉积物中的 FeS与 FeS_2 两种组分控制着无机汞的生物 可利用性. 例如, 当去除 FeS后, 人工沉积物的生物可利用性显著提高. 除此之外, 无机汞的生物可利用 性还受到汞与沉积物中硫的比例 (HgS)所影响, 而这种影响对于不同含硫化合物有所不同^[15]. 根据以 上的论述可以发现,通常采用的 AVS-SEM 法只考虑了与 FeS结合的无机汞难以被生物利用,而忽视了 在厌氧沉积物中占有很高比例的 FeS;上所结合汞部分可被利用. 因而低估了厌氧沉积物中无机汞的生 物可利用性.在未来对于厌氧沉积物中无机汞生物可利用性的研究或生态风险评估中,应考虑包括 FeS_2 在内的多种含硫化合物的影响.

3 4 汞与沉积物的接触时间

汞与沉积物的接触时间可以通过改变汞在沉积物中的结合位点(如随接触时间的变长, 汞从较弱结合位点迁移到较强结合位点), 从而改变汞的生物可利用性, 这一现象被称为时间效应(aging effects). 作为美国国家研究委员会所提出的一项急需填补的知识空缺, 已有不少研究涉及到了这个方面^[1 21 25 66]. 其中较为典型的是 2006年的一项针对镉和锌的研究^[21], 他们发现接触时间(长达两年)的增加对于镉的生物可利用性无显著影响, 但却可以极大地降低锌的生物可利用性(降低约 50%), 而生物可利用性的降低可以由锌的地球化学形态变化所解释.

汞与沉积物接触时间对其生物可利用性的影响在研究中却鲜有涉及. 2006年的研究¹⁹发现, 汞的 生物可利用性随接触时间的增加而降低. 例如, 当无机汞与沉积物的接触时间从 2h增加到 48h后, 其同 化效率降低了超过 6倍, 甲基汞同化效率所受影响则相对较小 (降低了 27%). 这些变化也可以由汞的 地球化学形态变化所解释: 随接触时间的增加, 无机汞在弱结合相 F1(水溶相)中的比例降低, 而在最强 的结合相 F3(有机及其它络合物相)中的比例升高, 显示了无机汞随接触时间的增加从弱结合位点向强 结合位点迁移的趋势.

接触时间对于汞的生物可利用性的影响,应在汞的毒性测试的设计及生态风险评估中更多的被考虑到.例如,在毒性测试中汞与沉积物较短的接触时间(数小时乃至数天,远远小于其在自然界中与沉积物的接触时间)可能会使得其毒性被高估.另外,较长接触时间(如数月乃至数年,更具现实意义)对于汞生物可利用性的影响,也应在未来的研究中考察.

关于时间效应的机理及其受汞在沉积物中结合方式的影响,35中还会作进一步的讨论.

3 5 沉积物中汞、有机物与无机颗粒物的相互结合方式

鉴于沉积物中有机物 (organ ic matter OM)对于汞的结合及生物可利用性的关键性作用,有必要进 一步了解沉积物中汞、有机物与无机颗粒物的相互结合方式.这三者间的相互结合方式包括:有机物与 无机颗粒物的结合 (OM-Particle)、汞与有机物的结合 (Mercury-OM)、以及汞与无机颗粒物的结合 (Mercury-Particle)^[7].这些相互结合方式综合决定了汞在沉积物上的结合,以及其生物可利用性.由于 汞与有机物具有强结合力^[47-48,67-68], Mercury-OM 这一结合方式受到的关注也最多^[67,70-74], 而 Mercury-OM 也被认为是控制汞在沉积物结合及生物可利用性的最重要结合方式^[17-19,68,75-80].相比起来,我们对 于另外两种相互结合方式 (OM-Particle, Mercury-Particle)的了解则相对较少. 汞既可以直接结合无机颗 粒物、也可能以有机物为桥接与无机颗粒物结合^[69],所以这两种结合方式也可能影响汞与有机物的络 合.因此,有必要比较这三种结合方式对于汞与沉积物结合及生物可利用性的重要性.

2009年的一项研究[10] 填补了这一方面的空白. 他们采用了不同的汞、有机物和无机颗粒物组合并 接触不同时间,如汞、有机物与无机颗粒物一同接触不同时间 (Mercury-OM-Particle,指示汞在沉积物中 总的结合变化,包含了以下三种结合)、有机物与无机颗粒物接触不同时间后加入汞 (OM-Particle+ Mercurx 代表有机物与无机颗粒物结合的变化)、汞与有机物接触不同时间后再加入无机颗粒物 (Mercury-OM + Particle,代表汞与有机物结合的变化)及汞与无机颗粒物单独接触不同时间 (Mercury-Particle,代表汞与无机颗粒物结合的变化),来观察随着接触时间的增加,不同结合方式对汞与沉积物 结合及其生物可利用性的影响.结果显示,结合在沉积物上的汞 (无机汞或甲基汞)在所有组合中都会 随接触时间的增加而增加,也就是说沉积物中所结合汞随接触时间的增加来自于这三种结合方式(OM-Particle, Mercury-OM及Mercury-Particle)的共同贡献.对于无机汞,虽然由于有机物与无机汞具有强结 合力(强于汞与无机颗粒物的结合力^[18]),在开始接触后有机物相比无机颗粒物结合了更多的无机汞, 但随着接触时间的增加, M ercury-OM 结合对于沉积物中汞结合的贡献却小于 M ercury-Partic le或 OM-Particle结合. 这可能是因为开始无机汞在有机物上的快速吸附后, 无机汞进入有机物微孔结构的速度 相对较慢,因而其与有机物结合的量随时间增长也较慢(3d增加 26%)、甚至很快达到平衡^[7071].与之 相反, Mercury-Particle结合随时间增长最快 (3d 增加了 6倍, 源自于无机汞在无机颗粒物上的逐渐吸 附),对于无机汞在沉积物中结合的增长贡献也最大.而对于甲基汞,由于其与有机物的结合相对无机 汞弱,故甲基汞与有机物的结合在经历开始的较快吸附后随时间仍显著增长 (3d增加 62%),其对于甲 基汞在沉积物中结合的相对贡献远大于甲基汞与沉积物的直接结合 (Mercury-Particle),后者所结合的

甲基汞基本不随时间而增加.另外,细菌的活动也对甲基汞在沉积物中的结合存在较大影响(详见 3.6).

同时,他们还发现汞的生物可利用性也受到了这三种结合方式的影响.对于无机汞和甲基汞, M ercury-Particle都是对汞的生物可利用性影响最大的结合方式:随着接触时间的增加,直接与无机颗粒 物结合 (M ercury-Particle)的无机汞 (下降 84%)或甲基汞 (下降 25%)萃取效率下降最多,同时其萃取效 率变化趋势与包含了三种结合方式的模拟沉积物中的汞最相似.从机理上看,这可能是由于汞在无机颗 粒物上逐渐从较弱结合位点迁移向较强结合位点,从而导致其与无机颗粒物的结合变强^[21 81-82],或是由 于汞随时间逐渐进入无机颗粒物的晶格结构及粒内孔隙 (intraparticle pores)之中^[83-84].另两种结合方式 (M ercury-OM, OM -Particle)中汞的萃取效率则随时间变化较小甚至不变,因而对于生物可利用性随时间 的降低贡献较小.

从上面的论述可以看出, 汞与沉积物的结合是一个复杂的动态过程, 包含了汞、有机物与无机颗粒物三者间的相互作用. 而随着接触时间的增加, 汞与沉积物的结合以及其生物可利用性都主要是受到汞与颗粒物的结合所控制. 这些发现对于机理性解释诸如接触时间、沉积物组成等生物地球化学因素对于 汞生物可利用性的影响提供了一个新的角度.

3.6 沉积物中的细菌

汞可以通过表面吸附、被动扩散或主动运输等方式与细菌结合^[85-87],因而对于汞的生物地球化学循环具有重要意义.有关细菌与汞的研究大多集中在汞的甲基化与去甲基化等方面^[88-91],而关于细菌如何影响汞在沉积物中的结合和汞对于底栖生物的生物可利用性则较少涉及.

近期有研究^[16]利用放射性同位素示踪技术研究了有氧沉积物中细菌的存在对于汞在沉积物中的 浓度以及消化液萃取效率的影响.首先,他们发现未杀菌的人工沉积物中汞的结合显著高于杀菌后的人 工沉积物.尤其是对于甲基汞,杀菌后其在沉积物中浓度的跌幅高达 86%.这一结果表明,汞在沉积物 中的结合可能部分缘自于其与沉积物中细菌的结合.然而,汞与细菌的结合却只是轻微地提高了其消化 液萃取效率,这可能是由于在这个实验中汞与细菌的结合主要是通过表面吸附,因而较容易被消化液萃 取出来.要深入了解细菌对于沉积物中汞生物可利用性的影响,还需要进一步的研究(如采用纯化的菌 群等).

4 结语

本文首先引述了美国国家研究委员会提出的阻碍我们对于生物可利用性理解、预测和运用的几大 知识空缺^[7], 而近期的研究无疑在一定程度上填补了这些空缺. 对于第一个方面"生物可利用的定量化 及模型化描述",体外消化液萃取法提供了一种简便、快捷、稳定的定量沉积物汞的生物可利用性的方 法,当然这一方法还需要更多的机理性知识及实践经验来完善发展. 今后,将生物地球化学因素及生物 生理因素 (如生物消化液组成等)对汞生物可利用性的影响进一步定量化乃至模型化,以实现对汞的生 物可利用性的科学描述和预测,则成为一项具有挑战性的工作. 而如果能将这些影响因素结合到生物动 力学模型^[92-93],会更加完善对于汞的生物富集的模型化预测. 从近期研究进展看, 汞与沉积物之间存在 复杂的相互关系,沉积物组成、汞的浓度、细菌等均可以影响汞与沉积物的结合,从而改变汞在沉积物中 的地球化学形态以及生物可利用性. 而接触时间对于汞从沉积物中的释放及其生物可利用性的影响,则 受到汞、有机物与沉积物三者之间的相互结合方式的影响,并可以用汞的地球化学形态变化来描述和解 释. 有关汞的消化液萃取的机理研究,是生物生理因素对汞的生物可利用性影响的一个典型研究范例. 鉴于沉积物是底栖生物吸收汞的主要途径,继续深入了解消化液萃取 (如萃取后汞的有机络合物在消 化道内的吸收)具有重大意义. 最后,把实验室研究中所取得的进展用于认识自然环境中汞的生物可利 用性过程,将会是一项任重而道远的任务.

参考文献

[1] Fan W H, W ang W X. Extraction of spiked metals from contam inated coastal sed in ents a comparison of different methods [J]. Environ Toxicol Chem, 2003, 22: 2659-2666

[2] Carbonaro R F, M ahony JD, W alter A, et al. Experimental and modeling investigation of metal release from metal-spiked sed in ent[J].

Environ T oxicol Chem, 2005, 24: 3007-3019

- [3] Fan W H, W ang W X, Chen J S. Speciation of Cd, Cr and Zn in highly contaminated sediments and its influences on assimilation by marine bivalves[J]. Environ SciTechnol 2002, 36 5164-5171
- [4] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of tracemetals [J]. Anal Chem, 1979, 51:844-851
- [5] Campbell P G C, Lewis A G, Chapman P M, et al Biologically available metals in sediments[M]. Oitawa, Ontaria National Research Council of Canada 1998
- [6] US EPA. Framework form etals risk assessment [M]. Washington D C: Office of the Science Advisor 2007
- [7] National Research Council Bioavai ability of contaminants in soils and sediments [M]. Washington D C: National A cademies Press 2003
- [8] Mayer L M, Chen Z, Findlay R H, et al Bioavailability of sedimentary contaminants subject to deposit feeder digestion [J]. Environ Sci Technol 1996 30: 2641-2645
- [9] Law rence A L, M cA bon LM, M ason R P, et al Intestinal so lubilization of particle-associated organic and inorganic mercury as a measure of bioavailability to ben thic invertebrates [J]. Environ SciTechnol 1999, 33 1871-1876
- [10] Fan W H, WangW X. Extraction of spiked metals from contam inated coastal sed in ents a comparison of different methods [J]. Environ Toxicol Chem, 2003, 22: 2659-2666
- [11] V oparil IM, M ayer L M. Commercially available chemicals that mimic a deposit feeder's (Arenicola marina) digestive solubilization of lipids[J]. Environ SciTechnol 2004, 38 4334-4339
- [12] Chen Z, MayerM. Mechanisms of Cu solubilization during deposit feeding J]. Environ Sci Technol. 1998, 32: 770-775
- [13] Chen Z, Mayer L M. Sedimentary metal bioavailability determined by the digestive constraints of marine deposit feeders gut retention time and dissolved am ino acids [J]. Mar EcolProg Ser 1999, 176: 139-151
- [14] Chen Z, Mayer L M, Quetel C, et al High concentrations of complexed metals in the guts of deposit feed ers[J]. Lin nol O ceanogr, 2000 45 1358-1367
- [15] ZhongH, W ang W X. horganic H g binding with different sulfur species in an oxic sediments and their gut juice extractions[J]. Environ Toxicol Chem, 2009, 28: 1851-1857
- [16] Zhong H, Wang W X. The role of sorption and bacteria in mercury partitioning and bioavailability in artificial sediments[J]. Environ Pollut 2009, 157, 981-986
- [17] Zhong H, W ang W X. M ethy h ercury extraction by the gut juices of sipun cula Sipuncula Sipunculas II. Environ Toxicol Chem, 2008, 27. 138-145
- [18] Zhong H, W ang W X. In fluences of sediment composition on mercury partitioning speciation and bioavailability in sediments[J]. Environ Pollut 2008, 151: 222-230
- [19] Zhong H, W ang W X. M etabolic interactions controlling the bioavailability of mercury from sed in ents to the clams and sipunculars [J]. Environ Sci Technol 2006 40: 3794-3799
- [20] Zhong H, Wang W X. Sedin en thound in organic H g extraction mechanisms in the gut fluids of marine deposit feeders [J]. Environ Sci Technol 2006 40: 6181-6186
- [21] Zhong H, Wang W X. Influences of aging on the bioavailability of sediment bound Cd and Zn to deposit feeding sipunculars and soldier crabs[J]. Environ ToxicolChen, 2006, 25 2775-2780
- [22] Tumer A. Enzym atic mobilisation of trace metals from estuarine sediment[J]. Mar Chem, 2006, 98: 140-147
- [23] N at ion al Institute of Standard and Technology, NIST: N IST Critically selected stability constants of metal complexes database[R]. V ersion 7, 2003
- [24] Rabenstein D L The aqueous solution chem istry of methy hercury and its complexes [J]. A ccounts Chem Res, 1978, 11: 100-107
- [25] Y an Q L, W angW X. M etal exposure and bioavailability to am arine deposit feeding sipuncula Sipun culus nuclus [J]. Environ SciTechnol. 2002 36: 40-47
- [26] Wang W X, Yan Q, Fan W, et al. The bioavailability of sed in entarymetals from a contaminated bay [J]. Mar E col P rog Ser, 2002, 240 27-38
- [27] Swiss Institute of Bioinformatics, Website in formation, Swiss-Prot Data Bank [EB/OL]. 2010 [2010-7-16]. http://www.uniport.org
- [28] Fan W H, W ang W X. Sed in ent geochemical controls on Cd, Cr, and Zn assimilation by the clam Ruditapes philippin arum [J]. Environ Toxicol Chem, 2001, 20: 2309-2317
- [29] Wang W X, Fisher N S Assimilation of trace elements by the mussel Mytilus edulis Effects of diatom chemical composition [J]. Mar Biol 1996, 125: 715 724
- [30] Gagnon C, Fisher N S. The bioavailability of sedimentbound Cd, Co, and Ag to the mussel Mytilus edulis [J]. Can J Fish Aquat Sc 1997, 54: 47 156
- [31] Stecko JR P, BendelFY oung L I Uptake of 109Cd from sediments by the bivalves M acoma balthica and Protothaca staminea [J]. A quat Toxicol 2000 47: 147 159
- [32] Welfringer B, Zagury G J Evaluation of two in vitro protocols for determination of mercury bioaccessibility. Influence of mercury

fraction ation and soil properties [J]. J Environ Qual 2009, 38 2237-2244

- [33] Gray JE, Phum lee G S, Mourn an S A, et al. In vitro studies evaluating leaching of mercury from mine waste calcine using sinulated human body fluids[J]. Environ Sci Technol. 2010, 44: 4782-4788
- [34] Luoma S N, Bryan G W, A statistical study of environmental factors controlling concentrations of heavy metals in the burrowing bivalve Scrobicularia plana and the polychaete N ere is diversicolor [J]. Estuar Coast Shelf Sci 1982 15 95-108
- [35] Tessier A, Campbell P G C, Auclair J C, et al. Relationships between the partitioning of trace metals in sediments and their accumulation in the tissues of the freshwater molluse *Ellip tio complanata* in a mining area [J]. Can J F ish Aquat Sci. 1984, 41: 1463-1472
- [36] Tessier A, Couillard Y, Campbell P G C, et al. Modeling C d partitioning in oxic lake sediments and C d concentrations in the freshwater bivalve A nodon to grand is [J]. Limnol O ceanog; 1993, 38 1-17
- [37] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of tracemetals [J]. Anal Chem, 1979, 51 844-851
- [38] Blom N S, Preus E, Katon J et al. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and so ik[J]. AnalChim Acta 2003, 479: 233-248
- [39] Slovey A J Rytuba J J Brown G E. Speciation of mercury and mode of transport from placer gold mine tailings[J]. Environ SciTechnol. 2005, 39: 1547-1554
- [40] Castelle S, Schafer J, Blanc G, et al 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sed in ent A ppl[J]. Geochem, 2007, 22: 1359-1370
- [41] ShiJB, Liang LN, Jiang G B, et al. The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River[J]. China Environ Int 2005, 31: 357-365
- [42] AbiGhanem C, Bermond A. Fractionation studies of mercury in soils and sediments A review of the chemical reagents used for mercury extraction [J]. AnalChim Acta, 2009, 631-12
- [43] Varekam p JC, Bu chholtz ten Brink M R, Mecray E L, et al Mercury in Long Island Sound sediments J]. JC oast Res 2000, 16 613-626
- [44] Con av ay C.H., Squire S, Mason R.P., et al. Mercury speciation in the San Francisco bay estuary J]. Mar Chem, 2003, 80: 199-225
- [45] Huerta-Diza M A, Morse JW, A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite[J]. Mar Chem, 1990, 29: 119-144
- [46] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size implications for geochemical exploration [J]. J G eochem Explor, 1982, 16 77-104
- [47] BonoA. The partitioning of mercury in the solid components of sediment of the Saguenay fjord[D]. McGillUniversity, Montreal, Quebec, 1997
- [48] Wang D Y, Qing C L, Guo T Y, et al Effects of hum ic acid on transport and transformation of mercury in soil-plant system [J]. Water A ir So il Poll 1997, 95: 35-43
- [49] Hammerschmidt C.R., Fitzgerald W.F., Lamborg C.H., et al. Biogeochemistry of methylmercury in sediments of Long Island Sound[J]. Mar Chem. 2004, 90: 31-52
- [50] Arias M, Bamal M T, Da Silva-Carvalhal J et al Interaction of Hg(II) with kaolir-hum ic acid complexes[J]. Clay M iner 2004, 39 35-45
- [51] Cnuz Guzman M, Celis R, Hemosin M C, et al. Sorption desorption of lead (II) and mercury (II) by model associations of soil colloids [J]. Soil Sci Soc Am J. 2003, 67: 1378-1387
- [52] Yu G F, Wu H T, Qing C L, et al. Bioavailability of hum ic substance-bound mercury to lettuce and its relationship with soil properties Commun [J]. Soil Sci Plan, 2004, 35 1123-1139
- [53] Hankanson I, Nilsson A, Andersson T. Mercury in fish in Swedish lakes [J]. Environ Pollut 1988, 49 145-162
- [54] Biester H 1, Muller G, Scholer H F. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by dilor-a kaliplant mercury emissions[J]. SciTot Environ, 2002, 284 191-203
- [55] Sverdrup L E, Jensen J K rogh P H, et al Studies on the effect of soil aging on the toxicity of pyrene and phen anthrene to a soil-dwelling springta i[J]. Environ Toxicol Chem, 2002, 21: 489-492
- [56] Horvat M, Jereb V, Fajon V, et al M ercury distribution in water, sediment and so il in the Idrijca and Soca river systems [J]. Geochem Explor Environ Anal 2002 2: 287-296
- [57] Naidu A S, Kelley J J, Goering J J, et al. Institute of Marine Science, University of Alaska, Fairbanks, AK, US. Trace metals and hydrocarbons in sediments of Elson Lagoon (barrow, northwest arctic Alaska) as related to the Prudhoe Bay industrial region [R]. 2003
- [58] Gobeil C, Cossa D. Mercury in sediments and sediment porewater in the Laurentian Trough[J]. A quat Sci 1993, 50 1794-1800
- [59] Gagnon C, Pelletier E, Mucci A. Behaviour of an thropogenic mercury in coastal marine sediments [J]. Mar Chem, 1997, 59 159-176
- [60] Beny W J Hansen D J Mahony J D, et al Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acit-volatile sulfide and interstitial water normalizations [J]. Environ Toxicol Chem, 1996, 15: 2067-2079
- [61] Hansen D J. Berry W. J. Mahony JD, et al. Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentration of

metals and acid-volatile sulfide normalizations [J]. Environ Toxicol Chem, 1996, 15: 2080-2094

- [62] Lee B G, Griscom S B, Lee J S, et al Influences of dietary uptake and reactive sulfides on metal bioavailability from aquatic sediments [J]. Science, 2000, 287: 282-284
- [63] Ankley G T, Evaluation of metal/acid-volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macro invertebrates
 [J]. Environ Toxicol Chem, 1996, 15: 2138-2146
- [64] Rickard D R, Morse JW, Acid volatile sulfide (AVS) [J]. Mar Chen, 2005, 97: 141-197
- [65] DiToroDM, Mahony JD, Hansen DJ et al Toxicity of Cadmium in sediments the role of acid volatile sulfides[J]. Environ Toxicol Chem, 1990, 9 1487-1502
- [66] Griscom S B, Fisher N S, Luoma S N, Geochem ical in fluences on assinilation of sediment bound metals in clams and mussels [J]. Environ SciTechnol 2000, 34: 91-99
- [67] Xia K, Sky lberg U L, Bleam W F, et al X-ray Absorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(II) by reduced sulfur in so il hum ic substances [J]. Environ SciTechnol. 1999. 33: 257-261
- [68] Ravichandran M. Interactions between mercury and dissolved organic matter a review [J]. Chemosphere 2004 55: 319-331
- [69] Xu H, Allard B. Effects of a fully ic acid on the speciation and mobility of mercury in aqueous solutions [J]. Water A ir Soil Pollut, 1991, 56 709-717
- [70] Y in Y, Allen H E, H uang C P, et al. K inetics of mercury (II) adsorption and desorption on soil[J]. Environ Sci Technol. 1997, 31 496-503
- [71] Wu F C, Cai Y R, Evans D, et al Complexation between Hg(II) and dissolved organic matter in stream waters an application of fluorescence spectroscopy[J]. Biogeochem, 2004 71: 339-351
- [72] Skyllberg U, B bom P R, Q in J et al C on plexation of m encury (II) in soil organic matter EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfar groups [J]. Environ SciT echnol 2006, 40 4174-4180
- [73] Han S, Gill G A, Determination of mercury complexation in coastal and estuarine waters using competitive ligand exchange method[J]. Environ Sci Technol 2005, 39: 6607-6615
- [74] Khwaja A R, Bloom P R, Brezonik P L Binding constants of divalent mercury (Hg²⁺) in soil hum ic acids and soil organicmatter[J]. Environ Sci Technol 2006, 40: 844-849
- [75] Lee Y H, Iverfeldt A, M easurement of methylmercury and mercury in run-off, lake and rain waters [J]. Water Air Soil Pollut, 1991, 56 309-320
- [76] Leermakers M.M., Meuleman C, Baeyen sW. Mercury speciation in the Scheldt Estuary [J]. Water Air Soil Pollut 1995, 80: 641-652
- [77] Sjbhm A, Meili M, Sundbom M. The influence of hum ic substances on the speciation and bioavailability of dissolved mercury and methylmercury, measured as uptake by Chaoborus Larvae and loss by volatilization [J]. Sci Total Environ, 2000, 261:115-124
- [78] Law son L M, M ason R P. Factors controlling the bioaccumulation of mercury and methylmercury by the estuarine amphipod Leptocheirus [J]. Environ Pollut 2001, 111: 217-231
- [79] Wemert V, Frinmel F H, Behra P. Mercury transport through a porous medium in presence of natural organic matter[J]. J Phys IV, 2003 107: 1361-1364
- [80] Gorski P.R., Cleckner L.B., Hurley J.P., et al. Factors affecting enhanced mercury bioaccumulation in inland lakes of Isle Royale National Park, USA [J]. Sci Total Environ, 2003, 304 327-348
- [81] Mikac N, Niessen S, Ouddane B, et al. Speciation of mercury in sediments of the Seine estuary (France) [J]. Appl Organom et Chem, 1999, 13: 715-725
- [82] H intelmann H, Keppel-Jones K, Evans R D. Constants of mercury methylation and demethylation rates in sediments and comparison of tracer and ambient mercury availability [J]. Environ Toxicol Chem, 2000, 19, 2204-2211
- [83] ButemmerGW, Gerth J. TillerKG. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel zinc and cadmium by goethite I A dsorption and diffusion of metals[J]. J Soil Sci 1988, 39 37-52
- [84] Sparks D I, Zelazny L W, Martens D C. Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement [J]. Soil Sci Soc Am J 1980, 44: 1205-1208
- [85] Kelly CA, Rudd JWM, HobkaMH. Effect of pH on mercury uptake by aquatic bacterian: in plications for Hg cycling [J]. Environ Sci Technol 2003 37: 2941 2946
- [86] Benoit JM, Mason RP, Gihour CC. Estimation of mercury-sulfide speciation in sediment porewaters using octanol water partitioning and in plications for availability to methylating bacteria[J]. Environ Toxicol Chem, 1999, 18 2138-2141
- [87] Daughney C J. Siciliano S D, Ren cz A N, et al Hg(II) Adsorption by bacteria A surface complexation model and its application to shallow acidic lakes and wetlands in Kejin kujik National Park, Nova Scotia, Canada[J]. Environ Sci Technol 2002, 36: 1546-1553
- [88] Kerin E, Gilmour C C, Roden E, et al Mercurymethylation among the dissinilatory iror reducing bacteria [J]. ApplEnviron Microbiol, 2006 72: 7912-7921
- [89] Jay J A, Murray K J G ihn our C C, et al Mercury methylation by Desulforibrio desulfuricans ND132 in the presence of polysulfides[J]. Appl Environ M icrobiol 2002, 68 5741- 5745

- [90] Benoit JM, Gihour C C, Mason R P, Aspects of the bioavailability of mercury formethylation in pure cultures of Desulfobulbous propionicus (1pr3) [J]. Appl Environ Microbiol 2001, 67 51-58
- [91] Benoit JM, Gilmour C C, Mason R P. The influence of sulfide on solid phase mercury bioavailability form ethylation by pure cultures of Desulfobulous propionicus (1pr3)[J]. Environ Sci Technol. 2001, 35: 127-132
- [92] Luom a SN, Johns C, Fisher N S, et al. Determ ination of selenium bioavailability to a benthic bivalve from particulate and solute pathways [J]. Environ SciTechnol. 1992, 26: 485-492
- [93] WangW X, Fisher N S, Luoma S N. Kinetic determinations of trace element bioaccumulation in the mussel Mytilus edulis[J]. Mar Ecol Prog Ser, 1996, 140, 91-113

BIOAVAILABILITY OF MERCURY IN SEDMENTS A REVIEW

ZHONG H uan WANG W enx iong

(Section of Marine Ecology and Biotechnology, Division of Life Science, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong)

ABSTRACT

Sediments are often considered as a sink of mercury, but they can also become a source of mercury accumulation in many benthic invertebrates. Here we review the recent progresses in studying the bioavailability of sedimentary mercury (both inorganicmercury and methy mercury). These include the invitro digestive extraction of mercury in sediments and the effects of biogeochemical factors on the bioavailability of mercury in sediments (mercury concentration in sediments, sediments, contact time between mercury and sediments, different sorption between mercury and sediments, and bacteria in sediments). We finally discuss the perspectives for future research in the area of mercury bioavailability in sediments

Keywords mercury sediment bioavailability digestive fluid extraction, biogeochemistry