

# 海洋环境中的金属赋存形态及生物可利用性研究现状

## Heavy metal speciation and bioavailability in marine environments: a review

薛亮<sup>1</sup>, 万爱玉<sup>2</sup>, 樊玉清<sup>1</sup>, 罗先香<sup>1</sup>, 潘进芬<sup>1</sup>, 张龙军<sup>1</sup>

(1. 中国海洋大学 海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2. 青岛华仁药业股份有限公司, 山东 青岛 266101)

中图分类号: X 145; X 171.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2008)01-0088-06

自 20 世纪 70 年代人们就认识到, 环境中重金属的浓度常常不能反映其生物可利用性和毒性, 这些性质不仅取决于它们在环境中的浓度, 而且还与其形态有关<sup>[1]</sup>。在海水的溶解态金属中, 通常认为自由水合离子对浮游植物具有较高的生物可利用性和毒性, 而无机络合物和有机络合物的生物可利用性很小<sup>[2~4]</sup>。在沉积物中, 普遍认为可交换态的重金属最易被生物所利用, 毒性最强, 铁锰氧化物态可在还原条件下释放, 而残渣态的重金属与沉积物的结合最牢固, 活性最小, 因而毒性最小<sup>[5]</sup>。同种金属的不同赋存形态有着不同的生物可利用性, 也就是说金属总的含量中只有一部分是具有生物可利用性的。因此在评价海洋环境中重金属的污染情况和制定相关标准时, 必须考虑到重金属的赋存形态对生物可利用性和毒性的影响, 以便更好的保护和管理海洋环境。海洋中的有机物质是痕量金属的重要配位体, 这些金属-有机配位体影响着大部分生物可利用金属的化学形态<sup>[6]</sup>。因此, 作者在综述了海洋环境中重金属的赋存形态及生物可利用性的基础上, 还详细讨论了有机物对海洋环境中重金属的赋存形态及生物可利用性的影响。

### 1 海水中重金属的形态研究

在自然水域中, 痕量金属的形态是影响其生物地球化学行为(包括其毒性)的关键因素<sup>[7,8]</sup>, 不同的金属形态产生不同的生态效应。因此环境学家研究的重点集中到金属的活性形态及其影响。在研究中, 常常根据不同海洋环境里金属的赋存形态对其进行分类。很多学者运用阳极溶出伏安法, 将溶解相中的痕量金属分为自由水合离子、无机络合物与有机络合物<sup>[1,9]</sup>, 或依据赋存形态的稳定性分为易分解态(labile)和稳定态(bound)<sup>[10]</sup>。而在研究水环境中的溶解态金属时, 常常应用过滤(或超滤)的方法操作性地将不同粒径的金属形态, 分为胶体态、游离

态和真溶解态<sup>[11]</sup>。

#### 1.1 海水中金属的形态

在溶解相中, 痕量金属的阳离子主要有 3 种存在形式: 自由水合离子、无机络合物与有机络合物。在这 3 种主要形式中, 通常认为自由水合离子对浮游植物具有较高的生物可利用性和毒性, 而无机络合物和有机络合物的生物可利用性很小<sup>[2~4]</sup>。Kozelka 和 Bruand<sup>[12]</sup>在对 Narraganset Bay 进行重金属形态分析时, 使用微分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)确定了 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的化学形态组成, 表明有机络合物是这 4 种金属在溶解态中的主要存在形式, 其所占的比例分别为 Zn 51%~97%, Cd 73%~83%, Pb 67%~94%, Cu 大于 99%。Velasquez 等<sup>[10]</sup>在测量 Malila 湾 Cu、Cd 和 Zn 的不同形态组分时, 把金属的溶解态分为易分解成分(labile, 是自由水合金属离子、无机络合物和弱的有机络合物浓度之和)和稳定态成分(bound, 有机络合态), 并用微分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)确定了 Cu、Zn、Cd 在不同 pH 下(labile, pH 为 7.5~8.5; total(labile and bound), pH 为 2)的化学形态, 表明 Cu 和 Cd 主要以易分解态形式存在, 而 Zn 主要以稳定态为主。Cobelo-Gara 和 Prego<sup>[13]</sup>用脉冲阳极溶出伏安法研究了 Vigo Ria 河口环境的溶解态 Cu、Pb 和 Zn, 发现 Cu、Pb 与溶液中的有机配体发生强烈的络合, 在所有样品中没有无机铅检出, 而无机铜含量不到溶解态总量 3%, Zn 的有机络合能力很弱, 无机锌占 48%~72%。Ellwood<sup>[14]</sup>在研究新西兰

收稿日期: 2007-09-15; 修回日期: 2007-10-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40406024); 山东省自然科学基金资助项目(2006ZR A02063)

作者简介: 薛亮(1981-), 男, 山东胶州人, 硕士研究生, 研究方向: 环境海洋学; 潘进芬, 通讯作者, 主要从事金属生物地球化学及环境生态学的研究, 电话: 0532-66782910, E-mail: jfpan@ouc.edu.cn

东部亚南极水域时发现,溶解态锌和镉的浓度仅为 pmol 级,并且很大一部分与有机配体结合。在混合层中有机配体对 Zn 和 Cd 的络合,使无机锌和镉的浓度降低到 0.2~23.0 pmol/kg。Singhal 等<sup>[11]</sup>对 Mumbai 湾(印度)沿岸海水中的 Fe、Zn、Cu、Ni,以及 Mn 等元素进行了形态研究,发现在溶解相中 Fe、Zn、Cu、Ni 和 Mn 的最高浓度都出现在有机络合态(2.2~1.1 nm 的过滤相)。

## 1.2 有机物对海水中金属形态的影响

尽管有些研究结果存在争议,例如, Kozelka 和 Bruland<sup>[12]</sup>认为大于 70% 的溶解态镉为有机络合态,而 Velasquez 等<sup>[15]</sup>则认为溶解态的镉以无机态为主,但是大量的研究工作已经普遍认为,有机配位体支配着 Cu、Pb、Zn 和 Ni 等痕量元素的形态<sup>[3,16~20]</sup>。

近年来关于有机物对金属形态的影响有不少研究<sup>[9,21~24]</sup>。对北太平洋和大西洋表层水的研究表明:大于 95% 的锌被自然源的有机配体络合<sup>[25~28]</sup>。在沿岸水域中,总溶解态铜浓度的典型范围为 3~50 nmol/L,然而由于有机物的络合,自由铜离子的浓度远小于 1 nmol/L<sup>[1,26]</sup>。最近的研究发现,典型的表层水的溶解有机碳(DOC) (10 mg C/L)显著影响镍的形态,从而使其对片脚类动物 *Hyalella azteca* 的毒性产生重要影响<sup>[29]</sup>。作者还认为,DOC 对镍形态影响的程度主要取决于镍与 DOC 的比值。DOC 对金属形态的影响与其组分有关,腐殖酸(humic acid, HA)比富里酸(fulvic acid, FA)更易与镍形成络合从而对金属的形态有更大的影响。

## 2 海水中金属的生物可利用性研究

生物可利用性是指化学物质被生物通过主动和被动的过程所吸收或吸附的程度。一种化学物质如果能够透过表面覆盖物(如皮肤,腮上皮,内脏内层,细胞膜等)或与之结合,就说它具有生物可利用性<sup>[30,31]</sup>。在判断重金属的生物毒性的过程中,重金属的生物可利用性是必须要考虑的关键因素,同一浓度的金属污染物在不同区域和不同时期可以表现出不同程度的毒性。如前所述,有机物的络合支配着海水中很多溶解痕量金属的化学形态,从而控制着它们的生物可利用性<sup>[3,16~20]</sup>,因此有机物对重金属生物可利用性的影响引起了很多学者的重视。

### 2.1 溶解有机碳对重金属的生物可利用性影响

在海洋环境中,DOC 库中 10%~30% 是活跃的,它们主要有氨基酸和碳水化合物组成,DOC 既是异养细菌和原生动物的基本营养源,又是金属的重要配体<sup>[32]</sup>。Roditi 等<sup>[33]</sup>发现在淡水中斑马贻贝

*Dreissena polymorpha* 所需的碳 50% 是由 DOC 提供的。Shank 等<sup>[34]</sup>在研究 Cape Fear 河口时,发现能与铜强烈络合的配体的浓度很高,并且它们的浓度与 DOC 含量(<1000 μMC)呈高度相关性( $r^2=0.93$ ,  $P<0.01$ )。并认为,在 Cape Fear 河口,尤其在 DOC 含量为中低水平的河口地区,可以通过测量 DOC 的含量,来预测富含腐殖质系统对铜的络合容量。

通过络合,DOC 显著的影响了很多 2 价阳离子金属的形态<sup>[16,17]</sup>,进而影响着海洋浮游动物对痕量金属的生物可利用性。DOC 对金属的生物可利用性的影响因金属和生物种的差异而有所不同。通常认为 DOC 减少了其生物可利用性<sup>[35~37]</sup>,然而也有研究表明,DOC 对镉的生物可利用性/毒性没有影响<sup>[38]</sup>。Höss 等<sup>[39]</sup>认为 DOC 增加了 Cd 对一种线虫类动物 *Caenorhabditis elegans* 的生物可利用性和毒性。

最近在研究 DOC 对 Cd、Cr 和 Ag 对贻贝(*Perna viridis*)的生物可利用性的影响时,发现 Cd 和 Cr 的生物可利用性与生源的 DOC 呈线性关系。对 Cd 而言,不同来源(沿海或河口)的 DOC 对生物可利用性的影响不大;而对 Ag 和 Cr 来说,DOC 的性质不同对金属的生物可利用性的影响不同,认为配体的具体类型控制着金属的吸收<sup>[40]</sup>。

Doig<sup>[29]</sup>在用片脚类动物(*Hyalella azteca*)研究不同来源和不同组分的 DOC 对镍的生物可利用性时发现,不管 DOC 的来源与组分如何,当镍的浓度为 *Hyalella azteca* 的亚致死浓度(sublethal)时,DOC 极大的减少了镍的生物可利用性,并认为组织中的镍含量强烈取决于暴露液中 Ni 离子的浓度和 Ni 与 DOC 的比值,DOC 的浓度比其来源或组分更能决定 Ni 的化学形态及对生物可利用性和毒性<sup>[27]</sup>。

### 2.2 胶体有机碳对金属生物可利用性的影响

胶体有机碳(COC)在传统定义的 DOC 中占有很大的比例,河口为 60%~70%,沿海为 20%~50%<sup>[41]</sup>。近年来有学者测定了自然胶态有机碳对 Cd、Cr、Zn 在海洋双壳类<sup>[42~45]</sup>、浮游动物<sup>[46,47]</sup>及藻类体内<sup>[47~50]</sup>生物可利用性的不同影响,认为胶态金属不仅具有生物可利用性,胶态有机碳对金属的结合甚至有可能提高金属在生物体内的吸收。Roditi 等<sup>[33]</sup>在研究中观察到高分子(high molecular weight, HMW)有机络合态的金属比小分子络合态对贻贝有更高的生物可利用性,由此提出贻贝对金属吸收理论的补充机制,即与高分子有机碳(HMW)结合的胶态金属更易直接被贻贝吸收。Chen 和 Wang<sup>[47]</sup>认

为海洋胶体的粒径及年龄影响着胶态铁的生物可利用性。以上的研究证明,各种生物对金属的吸收机理不尽相同,同种生物也有不同的金属吸收方式,有时吸收小分子络合金属或离子态金属,有时直接吸收高分子的胶体络合金属。Pan 和 Wang<sup>[45]</sup>认为胶态有机碳对金属的生物可利用性的影响取决于胶体的地球化学性质和胶体与金属的络合强度,并且因金属而异。

### 2.3 腐殖质对金属生物可利用性的影响

自然水域中溶解有机物的很大一部分(大约是总 DOC 的 60%~70%)是腐殖质,腐殖质主要有腐殖酸(大约占 20%)和富里酸(大约占 80%)等很难分离的聚合高分子组成,富含官能团(-COOH, -OH 等),能够与重金属离子等络合<sup>[51]</sup>。早在 20 多年前,George 和 Coombs<sup>[52]</sup>发现 Cd 由于与腐殖酸,褐藻酸和胶质等有机配体的络合,使普通贻贝对镉的吸收增加了 1 倍。同样,Winner<sup>[53]</sup>的研究认为腐殖质的加入降低了 Cu 的毒性,但却增强了镉的毒性。而 Pempkowiak 和 Kosakowska<sup>[54]</sup>则认为,腐殖质对细胞表面的吸附减小了 Cd 在绿藻 *Chlorella Vulgaris* 中的富集。Koukal 等<sup>[55]</sup>发现当腐殖酸存在时,Cd, Zn 对绿藻 *Pseudokirchneriella subcapitata* 的毒性显著减小,认为原因有两个方面,其一是 Meta-HA 的络合降低了自由金属离子的量,使得生物可利用的金属量降低,其二是腐殖酸在细胞表面的吸附使得金属离子的吸附位点减少。

## 3 沉积物中重金属的形态及生物可利用性

### 3.1 沉积物中重金属的形态

重金属在沉积物中的存在形态通常是指重金属与沉积物的各种组分(又称地球化学相)的某种结合方式和状态<sup>[56]</sup>。沉积物中重金属形态的提取或分离主要依赖化学试剂对不同结合态的金属元素溶解能力,根据沉积物重金属形态的提取和分离的操作过程,可将其分为单一形态的单独提取法和多种形态的连续提取法,在连续提取法中以 Tessier 和 BCR 法最为权威<sup>[57-59]</sup>。Tessier 等<sup>[59]</sup>把沉积物中的金属分成 5 种形态,即可交换态(Exchangeable)、碳酸盐结合态(Carbonate)、铁锰氧化物结合态(Reducible)、硫化物结合态(Oxidizable)以及残渣态(Residual)。BCR 法把沉积物中重金属分为酸可提取态,可还原态,可氧化态和残余态<sup>[57,58]</sup>。Adamo<sup>[60]</sup>在研究 Naples 市港口海域沉积物时,使用选择性提取剂,把沉积物重金属形态分为 4 类:乙酸可提取态(Aceticextratable)、铁锰氧化物结合态(Reducible)、

硫化物及有机物结合态(Oxidizable)以及残渣态(Residual),并认为该海域沉积物中人为源的 Cd 和 Zn 主要以乙酸可提取态存在,而 Cr 和 Cu 以稳定态存在。庄峙夏等<sup>[61]</sup>对香港维多利亚港 Cu、Pb、Cd 在各地球化学相的分布研究发现,3 种金属的可交换态含量均较高,并给出 5 种相态的各种金属含量的排列顺序和各种元素的形态分配比,发现 Cu、Pb、Cd 的有机硫化物结合态与沉积物中总有机碳有着较好的相关性。研究表明在维多利亚港这一特殊的高有机污染物海域,沉积物中 Cu、Pb、Cd 的化学形态分配主要受有机质含量的支配。刘文新等<sup>[62]</sup>对深圳湾水域中重金属在不同相间的分布做过研究,发现湾内沉积物重金属可交换态比例通常较低(<6%)。

### 3.2 沉积物中重金属的生物可利用性研究

金属在沉积物中与各化学相结合以及在各种条件下的释放,直接影响着金属在沉积物中的赋存形态,从而决定着金属的生物可利用性<sup>[63]</sup>。近年来,人们在理解沉积物金属的生物可利用性和毒性方面有了很大进展,认为沉积物金属的毒性几乎与金属的总浓度无关,而与间隙水中可生物利用的金属组分相关<sup>[64]</sup>。不同形态的重金属的生物可利用性和对生物的毒性不同。可交换态的重金属最易被生物所利用,毒性最强,铁锰氧化物态可在还原条件下释放,而残渣态的重金属与沉积物的结合最牢固,活性最小,因而毒性最小<sup>[5]</sup>。韩建波<sup>[65]</sup>在研究沉积物 Cd 的生物可利用性时,指出单靠金属总浓度难以准确判断金属的毒性,金属毒性与其在自然界的形态有密切的关系,那些容易释放出自由离子的形态才具有较强的毒性。

Beiras 等<sup>[66]</sup>在运用海胆和海鞘的胚胎幼体进行进行海洋污染生物监测时,发现所测的生物反应与沉积物中的 Cu、Pb、Zn 及 As 含量呈反相关,认为这与金属和有机物的络合有关,溶解态金属的毒性取决于水中有有机配体,它能够通过络合减少这些组分对生物的可利用性,沉积物中有机物含量的不同使毒性分析与化学分析不存在相关性。Conder<sup>[67]</sup>的研究发现生物体内的金属浓度与可提取态金属浓度存在良好的相关性。Cheggour 等<sup>[68]</sup>在研究河口沉积物和蛤体内的金属含量时,发现沉积物中 Cd、Cu、Zn 和 Ni 的总浓度与生物体中的金属浓度相关性很差,认为沉积物中这 4 种金属在双壳类体内的生物可利用性很小;而与此相反, Mn 和 Fe 在沉积物和蛤中浓度呈现良好的正相关。Nowierski 等<sup>[69]</sup>在研究沉积物柱中痕量金属时发现, Cd 的生物可利用性随沉积物深度的增加而增加,提出这可能与沉积物深处有机物含量降低,减少了有机物的结合容量有关。

## 4 小结

综上所述,随着海水中重金属形态分析方法和沉积物中重金属提取方法的不断发展和完善,重金属的形态分析研究有了很大的进展。但是这些利用不同的物理化学方法往往得到的是“操作性定义”的重金属元素形态,因此结果很难进行相互比较,为此有必要对重金属形态分析的方法进行协调、统一,以利于世界范围的比较和学术研究的发展。

人们已经意识到海洋环境中重金属有着不同的赋存形态,有机物对重金属形态有着的重要影响,从而影响了重金属的生物可利用性。然而关于有机物对重金属生物可利用性的影响结果还存在不少争议,但有一点是公认的:有机物确实对重金属的生物可利用性有很大影响。争议的关键在于目前情况下人们还对海洋环境中有机物的组分和生物的吸收机制不太了解,在海洋环境中,尽管 DOC 库中很大一部分(10%~30%)是活跃的,但它们的具体成分仍然未知,这可能是制约这一方面研究发展的一个瓶颈。今后一段时间色谱技术和核磁共振技术的利用和发展将对这些问题的研究起重要作用。

另外,关于有机物对重金属的形态和生物可利用性影响的研究虽然很多,但以往的研究往往只是单方面的,没有把二者有机地结合起来。近年来越来越多的研究者认识到这个问题,并把有机物对重金属的形态和生物可利用性影响的研究结合起来<sup>[29]</sup>。总之,重金属赋存形态和生物可利用性关系的研究还有待进一步开展,这对管理和保护海洋环境,合理的水质标准和沉积物标准,有着很重要的现实意义。

### 参考文献:

[1] Campbell P G C. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free ion activity model [A]. Tessier A, Turner D R. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems [C]. New York: John Wiley and Sons, 1995. 45-102.

[2] Kozelka P B, Bruland K W. Chemical speciation of dissolved Cu, Zn, Cd, Pb in Narragansett Bay, Rhode Island [J]. **Marine Chemistry**, 1998, **60**(3-4): 267-282.

[3] Campbell P G C, Errecalde O, Fortin C, *et al.* Metal bioavailability to phytoplankton applicability of the biotic ligand model [J]. **Comparative Biochemistry and Physiology C Toxicology and Pharmacology**, 2002, **133**(1-2): 189-206.

[4] Wright D A, Mason R P. Biological and chemical influences on trace metal toxicity and bioaccumulation in the marine and estuarine environment [J]. **International**

**Journal of Environment and Pollution**, 2000, **13**(1-6): 226-248.

[5] Geffard O, Geffard A, His E, *et al.* Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae [J]. **Marine Pollution Bulletin**, 2003, **46**(4): 481-490.

[6] 魏俊峰, 戴民汉, 洪华生, 等. 海洋胶体与痕量金属的相互作用 [J]. **地球科学进展**, 2004, **19**(1): 26-31.

[7] Campbell P G C, Errecalde O, Fortin C, *et al.* Metal bioavailability to phytoplankton applicability of the biotic ligand model [J]. **Comparative Biochemistry and Physiology C Toxicology and Pharmacology**, 2002, **133**(1-2): 189-206.

[8] Bruland K W. Complexation of cadmium by natural organic ligands in the central North Pacific [J]. **Limnology and Oceanography**, 1992, **37**(5): 1008-1017.

[9] Wells M L, Kozelka P B, Bruland K W. The complexation of dissolved Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI [J]. **Marine Chemistry**, 1998, **62**(3-4): 203-217.

[10] Velasquez I B, Jacinto G S, Valera F S. The speciation of dissolved copper, cadmium and zinc in Manila Bay, Philippines [J]. **Marine Pollution Bulletin**, 2002, **45**(1-2): 210-217.

[11] Singhal R K, Preethaa J, Karpea R, *et al.* The use of ultra filtration in trace metal speciation studies in sea water [J]. **Environment International**, 2006, **32**(2): 224-228.

[12] Kozelka P B, Bruland K W. Chemical speciation of dissolved Cu, Zn, Cd, Pb in Narragansett Bay, Rhode Island [J]. **Marine Chemistry**, 1998, **60**(3-4): 267-282.

[13] Cobelo-Garcia A, Prego R. Chemical speciation of dissolved copper, lead and zinc in a ria coastal system: the role of resuspended sediments [J]. **Analytica Chimica Acta**, 2004, **524**(1-2): 109-114.

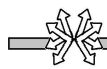
[14] Ellwood M J. Zinc and cadmium speciation in subantarctic waters east of New Zealand [J]. **Marine Chemistry**, 2004, **87**(1-2): 37-58.

[15] Velasquez I B, Jacinto G S, Valera F S. The speciation of dissolved copper, cadmium and zinc in Manila Bay, Philippines [J]. **Marine Pollution Bulletin**, 2002, **45**(1-2): 210-217.

[16] Guo L, Santschi P H, Warnken K W. Dynamics of dissolved organic carbon (DOC) in oceanic environments [J]. **Limnology and Oceanography**, 1995, **40**(8): 1392-1403.

[17] Guo L D, Santschi P H. Isotopic and elemental characterization of colloidal organic matter from the Chesapeake Bay and Galveston Bay [J]. **Marine Chemistry**, 1997, **59**(1-2): 1-15.

- [ 18] Luoma S N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms—a review[ J]. **Science of the Total Environment**, 1983, 28: 1-22.
- [ 19] Tessier A, Buffle J, Campbell P G C. Uptake of trace metals by aquatic organisms[ A]. Buffle J, Vitre R R. Chemical and biological regulation of aquatic systems [ C]. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, 1994. 197-230.
- [ 20] Hudson R J M. Trace metal uptake, natural organic matter, and the free ion model[ J]. **Journal of Phycology**, 2005, 41( 1): 1-4.
- [ 21] Chakrabortya P, Chakrabarti C L. Chemical speciation of Co, Ni, Cu, and Zn in mine effluents and effects of dilution of the effluent on release of the above metals from their metal dissolved organic carbon (DOC) complexes[ J]. **Analytica Chimica Acta**, 2006, 571( 2): 260-269.
- [ 22] Town R M, Leeuwen H P. Measuring marine iron ( III) complexes by CLE-AdSV [ J]. **Environmental Chemistry**, 2005, 2( 2): 80-84.
- [ 23] Collins R N. Separation of low molecular mass organic acid metal complexes by high performance liquid chromatography[ J]. **Journal of Chromatography A**, 2004, 1 059( 1-2): 1-12.
- [ 24] Bell R A, Ogden N, Kramer J R. The biotic ligand model and a cellular approach to class B metal aquatic toxicity[ J]. **Comparative Biochemistry and Physiology C Toxicology and Pharmacology**, 2002, 133( 1-2): 175-188.
- [ 25] Bruland K W. Complexation of zinc by natural organic ligands in the central North Pacific[ J]. **Limnology and Oceanography**, 1989, 34( 2): 269-285.
- [ 26] Donat J R, Lao K A, Bruland K W. Speciation of dissolved copper and nickel in South San Francisco Bay: a multi method approach[ J]. **Analytica Chimica Acta**, 1994, 284( 3): 547-571.
- [ 27] Donat J R, Bruland K W. A comparison of two voltammetric techniques for determining zinc speciation in Northeast Pacific Ocean waters[ J]. **Marine Chemistry**, 1990, 28( 4): 301-323.
- [ 28] Nameroff T J, Balistrieri L S, Murray J W. Suboxic trace metal geochemistry in the Eastern Tropical North Pacific[ J]. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 2002, 66( 7): 1 139-1 158.
- [ 29] Doig L E, Liber K. Influence of dissolved organic matter on nickel bioavailability and toxicity to *Hyalella azteca* in water only exposures[ J]. **Aquatic Toxicology**, 2006, 76( 3-4): 203-216.
- [ 30] Newman M C, McIntosh A W. Metal Ecotoxicology: Concepts and Applications [ M]. Boca Raton, FL: Lewis Publishers and CRC Press, 1991.
- [ 31] Newman M C, Jagoe R H. Bioaccumulation models with time lags: Dynamics and stability criteria[ J]. **Ecological Modelling**, 1996, 84( 1-3): 281-286.
- [ 32] Hill J K, Wheeler P A. Organic carbon and nitrogen in the northern California current system: comparison of offshore, river plume, and coastally upwelled waters[ J]. **Progress in Oceanography**, 2002, 53( 2-4): 369-387.
- [ 33] Roditi H A, Fisher N S, Sanudo Wilhelmy S A. Uptake of dissolved organic carbon and trace elements by zebra mussels[ J]. **Nature**, 2000, ( 6): 78-80.
- [ 34] Shank G C, Skrabal S A, Whitehead R F, *et al.* Strong copper complexation in an organic rich estuary: the importance of allochthonous dissolved organic matter[ J]. **Marine Chemistry**, 2004, 88( 1-2): 21-39.
- [ 35] Stackhouse R A, Benson W H. The effect of humic acid on the toxicity and bioavailability of trivalent chromium[ J]. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 1989, 17( 1): 105-111.
- [ 36] De Schamphelaere K A C, Heijerick D G, Janssen C R. Cross phylum comparison of a chronic biotic ligand model to predict chronic toxicity of copper to a freshwater rotifer, *Brachionus calyciflorus* ( Pallas) [ J]. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2006, 63( 2): 189-195.
- [ 37] Sures B, Zimmermann S. Impact of humic substances on the aqueous solubility, uptake and bioaccumulation of platinum, palladium and rhodium in exposure studies with *Dreissena polymorpha* [ J]. **Environmental Pollution**, 2007, 146( 2): 444-451.
- [ 38] Oikari A, Kukkonen J, Virtanen V. Acute toxicity of chemicals to *Daphnia magna* in humic waters[ J]. **The Science of the Total Environment**, 1992, 117/118: 367-377.
- [ 39] Höss S, Henschel T, Haitzer M, *et al.* Toxicity of cadmium to *Caenorhabditis elegans* ( Nematoda) in whole sediment and pore water The ambiguous role of organic matter [ J]. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 2001, 20( 12): 2 794-2 801.
- [ 40] Pan J F, Wang W X. Influences of dissolved and colloidal organic carbon on the uptake of Ag, Cd, and Cr by the marine mussel *Perna viridis*[ J]. **Environmental Pollution**, 2004, 129( 3): 467-477.
- [ 41] Guo L D, Santschi P H. Composition and cycling of colloids in marine environments[ J]. **Reviews of Geophysics**, 1997, 35( 1): 17-40.
- [ 42] Pan J F, Wang W X. Comparison of the bioavailability of Cr and Fe bound with natural colloids of different origins and sizes to two marine bivalves[ J]. **Marine Biology**, 2002, 141( 5): 915-924.
- [ 43] Tack J F, Polk P. The uptake of colloidal melanin



- from seawater by marine bivalves[M]. Berlin (FRG): Blackwell Wissenschafts Verl, 1996.
- [44] Wang W X, Guo L. Influences of natural colloids on metal bioavailability to two marine bivalves[J]. **Environmental Science and Technology**, 2000, **34** (21): 4 571-4 576.
- [45] Pan J F, Wang W X. Influences of dissolved and colloidal organic carbon on the uptake of Ag, Cd, and Cr by the marine mussel *Perna viridis*[J]. **Environmental Pollution**, 2004, **129**(3): 467-477.
- [46] Nodwell L M, Price N M. Direct use of inorganic colloidal iron by marine mixotrophic phytoplankton[J]. **Limnology and Oceanography**, 2001, **46**(4): 765-777.
- [47] Chen M, Wang W X. Bioavailability of natural colloid bound iron to marine plankton: Influences of colloidal size and aging [J]. **Limnology and Oceanography**, 2001, **46** (8): 1 956-1 967.
- [48] Chen M, Dei R C H, Wang W X, *et al.* Marine diatom uptake of iron bound with natural colloids of different origins[J]. **Marine Chemistry**, 2003, **81** (3-4): 177-189.
- [49] Rich H W, Morel F M M. Availability of well defined iron colloids to the marine diatom *Thalassiosira weissflogii* [J]. **Limnology and Oceanography**, 1990, **35** (3): 652-662.
- [50] Wang W X, Dei R C H. Bioavailability of iron complexed with organic colloids to the cyanobacteria *Synechococcus* and *Trichodesmium*[J]. **Aquatic Microbial Ecology**, 2003, **33**(3): 247-259.
- [51] Thurman E M, Wershaw R L, Malcolm R L, *et al.* Molecular size of aquatic humic substances [J]. **Organic Geochem**, 1982, **4**: 27-35.
- [52] George S G, Coombs T L. The effects of chelating agents on the uptake and accumulation of cadmium by *Mytilus edulis*[J]. **Mar Biol**, 1977, **39**: 261-268.
- [53] Winner R W. The toxicity and bioaccumulation of cadmium and copper as affected by humic acid[J]. **Aquatic Toxicology**, 1984, **5**(3): 267-274.
- [54] Pempkowiak J, Kosakowska A. Accumulation of cadmium by green algae *Chlorella vulgaris* in the presence of marine humic substances[J]. **Environment International**, 1998, **24**(5-6): 583-588.
- [55] Koukal B, Gueguen C, Pardos M, *et al.* Influence of humic substances on the toxic effects of cadmium and zinc to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. **Chemosphere**, 2003, **53**(8): 953-961.
- [56] 贾振邦, 霍文毅, 赵智杰, 等. 应用次生相富集系数评价柴河沉积物重金属污染[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2000, **36**(6): 808-812.
- [57] Petit M D, Rucandio M I. Sequential extractions for determination of cadmium distribution in coal fly ash, soil and sediment samples[J]. **Analytica Chimica Acta**, 1999, **401**(1-2): 283-291.
- [58] Davidson C M, Hursthouse A S, Tognarelli D M, *et al.* Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment [J]. **Analytica Chimica Acta**, 2004, **508**(2): 193-199.
- [59] 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.
- [60] Adamo P, Arienza M, Imperato M, *et al.* Distribution and partition of heavy metals in surface and subsurface sediments of Naples city port [J]. **Chemosphere**, 2006, **61**(6): 800-809.
- [61] 庄峙夏, 洪华生, 张珞平, 等. 香港维多利亚港沉积物 Cu、Pb、Cd 在各地球化学相中的分布特征 [J]. 厦门大学学报, 1994, **33**(6): 832-837.
- [62] 刘文新, 李向东. 深圳湾水域中重金属在不同相间的分布特征 [J]. 环境科学学报, 2002, **22**(3): 305-309.
- [63] Bryan G W, Langston W J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review [J]. **Environmental Pollution**, 1992, **76**(2): 89-131.
- [64] Alcock S, Barcelo D, Hansen P D. Monitoring freshwater sediments [J]. **Biosensors and Bioelectronics**, 2003, **18**(8): 1 077-1 083.
- [65] 韩建波, 李丽娟, 闫启仑, 等. 缺氧沉积物中硫化物对镉的生物可利用性的影响 [J]. 海洋学报, 2005, **27** (5): 173-176.
- [66] Beiras R, Fernandez N, Bellas J, *et al.* Integrative assessment of marine pollution in Galician estuaries using sediment chemistry, mussel bioaccumulation, and embryo larval toxicity bioassays [J]. **Chemosphere**, 2003, **52**(7): 1 209-1 224.
- [67] Conder J M, Lanno R P. Evaluation of surrogate measures of cadmium, lead, and zinc bioavailability to *Eisenia fetida* [J]. **Chemosphere**, 2000, **41** (10): 1 659-1 668.
- [68] Cheggour M, Chafik A, Fisher N S, *et al.* Metal concentrations in sediments and clams in four Moroccan estuaries [J]. **Marine Environmental Research**, 2005, **59**(2): 119-137.
- [69] Nowierski M, Dixon D G, Borgmann U. Lac Dufault sediment core trace metal distribution, bioavailability and toxicity to *Hyalella azteca* [J]. **Environmental Pollution**, 2006, **139**(3): 532-540.

(本文编辑: 康亦兼)