

东湖沉积物中酸挥发性硫化物的季节、 深度分布特征研究

方 涛 张晓华 徐小清

(中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

摘要:在酸挥发性硫化物 AVS 存在的情况下, 水体沉积物中的重金属的生物有效性将显著降低, 同步提取金属 SEM 与 AVS 的比值 SEM/AVS 可作为判定重金属生物有效性的良好指标。本文通过研究东湖三个不同富营养化水平的站点的 AVS 的季节、深度变化特征及相关的影
响因子, 发现 AVS 的含量夏季要高于冬季, 并随深度的加深呈先增高后降低的分布特征, SEM/AVS 随深度的变化则呈现出先降低后升高的分布特征。研究结果为正确应用 SEM/AVS 指标判定沉积物中重金属的生物有效性提供了依据。

关键词: 酸挥发性硫化物; 同步提取金属; 沉积物; 季节变化; 深度分布; 生物有效性

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3207(2002)03-0239-07

对金属污染沉积物的毒性研究的最新结果表明: 酸挥发性硫化物 AVS 对沉积物中重金属化学活性浓度和生物毒性效应起着主控作用^[1-3]。AVS 是指在 1mol/L 冷盐酸介质中可挥发释放出 H₂S 的沉积物固相可溶部分 (Acid-volatile sulfide, AVS), 实测中以 S²⁻ 含量表达, SEM 是指在用盐酸提取 AVS 过程中同时提取的金属 (Simultaneous extracted metal)。过渡金属元素, 特别是二价重金属 (如: Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺、Co²⁺) 多为亲硫元素, 它们极易与 AVS 中的 S²⁻ 反应生成难溶金属硫化物, 从而制约着沉积物中二价有毒金属的化学活性和生物可获得性。目前的研究已发现 [SEM]/[AVS] 可用作预测沉积物中金属 (Cu, Ni, Pb, Zn, Cd) 生物有效性的很好参数, 当其大于 1 时, 沉积物中的重金属具潜在生物毒性; 而当其小于 1 时, 则无生物毒性, 从而可建立重金属沉积物质量评价基准, 并将于实际中应用。

沉积物中的 AVS 的含量是硫化物的生成及通过氧化、扩散而消除的共同作用的结果, 有机物的供给、硫酸盐的还原及沉积物的氧化还原状况都能影响到 AVS 的含量^[4]。由于 AVS 和 SEM 的含量都随季节及深度而变化, 在单一时间采样及采用均一化的沉积物样品来预测其毒性是不恰当的, 同时也给利用 SEM/AVS 归一化的方法预测沉积物中金属的生物有效性带来了困难。因此深入研究 AVS 及 SEM 的分布特征, 从而为制定切实可行的采样规范提供依据, 使预测结果更符合实际就显得尤为重要。目前国外已开始进行这

收稿日期: 2001-06-25; 修订日期: 2001-09-28

基金项目: 中国科学院重大项目 A (KE951-A1-202)

作者简介: 方涛 (1971—), 男, 云南省曲靖县人; 博士, 助理研究员; 主要从事水环境化学的研究

方面的研究,但国内尚未见报道。本文通过对东湖沉积物中 AVS 和 SEM 的分布特征及影响因子的研究,揭示了 AVS 的季节、深度变化特征,为正确应用 SEM/AVS 指标判定沉积物中重金属的生物有效性提供了依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集 在东湖富营氧化程度不同的三个站点(图 1),用自制的柱状采样器采集表层 0—20cm 的沉积物样品,样品采集后装于塑料袋中密封,并于 4℃ 下保存。采样时间为 1999 年 5 月至 2000 年 4 月,每月一次。

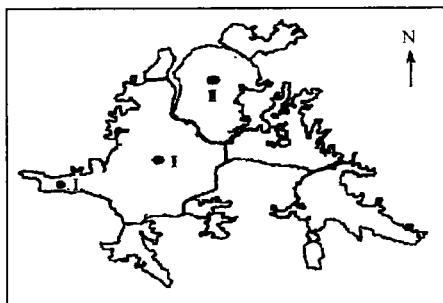


图 1 东湖取样站位的分布

Fig.1 Distribution of sampling locations
in Lake Donghu

1.2 样品的处理及分析 将采集 20cm 沉积物样品按每段 5cm 的长度分割为 4 段,最下一段弃用,测定其中的 AVS 含量,用以研究 AVS 的季节变化特征。将 1999 年 6 月及 2000 年 1 月的样品分割为 10 段,每段长 2cm,最下一段弃用,逐段测定其中的 AVS、SEM、Eh 及有机质含量,用以进行 AVS 的深度变化特征及影响因子的研究。样品的处理与分析均在采样后 24h 内进行。

Eh 采用铂电极直接测定法测定^[5]。有机质则采用灼烧法测定^[5],即将样品风干并过 100 目筛后,用马弗炉在 750℃ 下灼烧 2h,将有机质烧尽。

试验用水均采用 Milli-Q Reagent Water System 装置生产的纯水,试剂均为分析纯级,金属标准溶液则用光谱纯试剂配制。

虽然硫化物很容易被氧化,但在样品的保存及处理过程中,并没有在氮氛下操作,因为 Boothman 和 Helmstetter^[6]的研究表明,沉积物样品不在氮氛下冷冻或冷藏不超过 10d, AVS 的含量与原始样品值相比没有显著的差别;而且,只要采取合理的预防措施,样品暴露在空气中所引起的 AVS 氧化只是对于样品总量较少(小于 1g),且 AVS 含量低于 1.5μmol/g(干重)的有明显的影

1.3 AVS 与 SEM 的测定 AVS 分析采用林玉环等人改进的氮载气冷法酸溶硫化物分析技术^[7]测定沉积物中的 AVS 浓度。反应装置如图 2 所示。称取 1—2g 湿沉积物置于 H₂S 反应瓶,在 1mol/L HCl 溶液介质中,经磁力搅拌器搅拌,所生成的 H₂S 随高纯氮载气转移至吸收瓶固定。反应完成后,对吸收液中的 S²⁻ 用比色法进行测定。

在前述的酸溶性硫化物反应中,沉积物中金属硫化物分解的同时释放的金属离子被称为同步萃取金属 SEM。硫化物分解反应结束后,将反应瓶中的泥水混合物用 0.45μm 的滤膜过

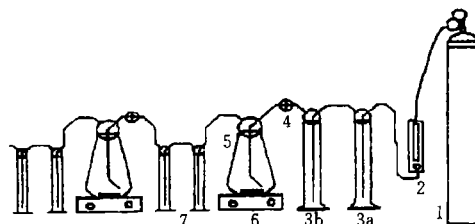


图 2 AVS 分析装置示意图

Fig.2 Apparatus of analyzing AVS

- (1) 高纯氮气瓶;(2) 气体流量计;(3) 500mL 洗气瓶—a. 除氧液,b. 去离子水;(4) 气流通断开关;(5) 500mLH₂S 反应瓶;(6) 磁力搅拌器;(7) 200mLH₂S 吸收瓶:8mL-0.5mol/L 的氢氧化钠吸收液

滤,所得滤液用 WFX-1B 型火焰原子吸收分光光度计测定金属含量,测不出时改用 PE4100ZL 石墨炉原子吸收分光光度计测定。

2 结果

2.1 AVS 的季节分布特征

东湖的 I、II 及 III 号站点 0—5、5—10 及 10—15cm 深的三段沉积物中的 AVS 的逐月分析结果如图 3 所示。由图可见,对三个站点而言,AVS 的含量均存在着夏季较高而冬季较低的分布特点,但各个站点间又有所区别: I 站的 AVS 在一月最低,仅为 5 $\mu\text{mol/g}$ 左右,然后逐渐上升,在七、八月达到最大(25 $\mu\text{mol/g}$),之后又开始降低; II 站的最低值(4 $\mu\text{mol/g}$)出现在十、十一、十二月,最高值(14 $\mu\text{mol/g}$)在六、七、八月; III 站的最高值(8 $\mu\text{mol/g}$)除八、九、十月外,在三月份也出现一个峰值(6 $\mu\text{mol/g}$)。

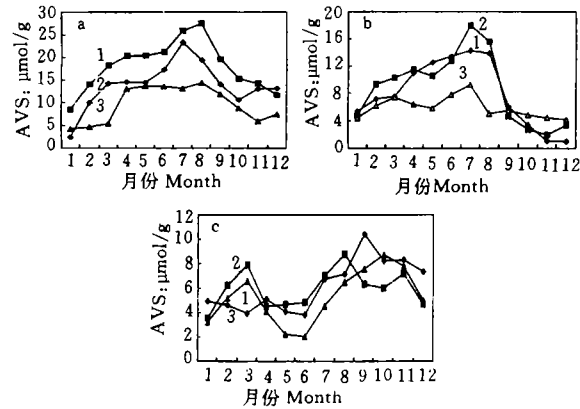


图 3 东湖沉积物中 AVS 的季节分布

Fig.3 The seasonal distribution of AVS in sediments of Lake Donghu
(sampling locations of a. I, b. II, c. III; 1. 0—5cm, 2. 5—10cm, 3. 10—15cm)

表 1 东湖沉积物的 Eh、有机质的深度分布

Tab.1 Vertical Eh and Orgnic distributions for Lake Donghu sediments

Depth(cm)		0—2	2—4	4—6	6—8	8—10	10—12	12—14	14—16	16—18
Eh (mV)	I	150	120	100	97	80	85	95	80	79
	II	184	165	147	95	80	110	115	100	91
	III	210	190	170	156	110	105	109	118	95
Org. (%)	I	13.4	12.6	12.1	12.1	12.3	12.7	12.0	12.8	13.2
	II	15.5	12.0	11.4	9.8	12.3	9.5	9.7	9.5	9.8
	III	13.2	11.0	12.7	11.1	10.0	9.8	9.9	9.8	9.4

2.2 AVS、SEM 的深度分布特征及相关因子

东湖的 I、II 及 III 号站点一月及六月的沉积物中的 AVS 的深度分布特征如图 4 所示。由图可见,对三个站点均存在下述规律: AVS 的含量在沉积物表层较低,随着深度的

加深而逐步上升,之后又逐渐降低;且六月份 AVS 的含量高于一月份的。

同时,测定了六月份沉积物样品中的 SEM($SEM = SEM_{Cu} + SEM_{Zn} + SEM_{Pb} + SEM_{Cd} + SEM_{Ni}$),结果如图 5 所示。另外,为研究影响 AVS 及 SEM 深度分布的影响因素,还测定了一月份样品中的 Eh 及有机质的含量,结果如表 1 所示。

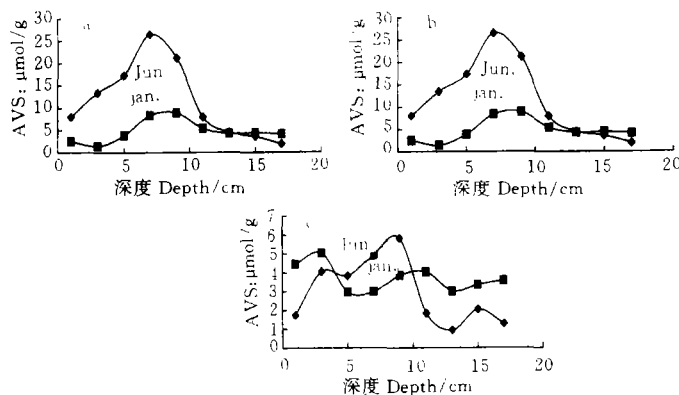


图 4 东湖沉积物中 AVS 的深度分布

Fig.4 The vertical distribution of AVS in sediments of Lake Donghu
(sampling locations of a. I, b. II, c. III)

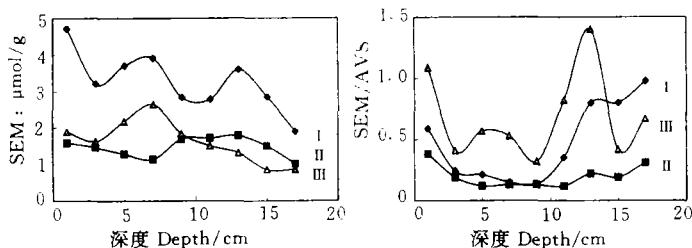


图 5 东湖沉积物中 SEM 及 SEM/AVS 的深度分布

Fig.5 Vertical distribution of SEM, SEM/AVS ratios for Lake Donghu sediments
(I, II, III: sampling locations)

3 讨论

3.1 AVS 的季节分布特征及影响因素

东湖沉积物中 AVS 含量在夏季较高、冬季较低的规律与国外对富营养化湖泊的研究结果相类似^[8],并且,间隙水中硫酸盐的浓度分布也有类似的分布特征^[9]。产生这一现象的原因主要与温度有关,由于有机物质的降解率在很大程度上取决于温度,夏季的水温较高,溶解氧消耗快,加快了还原过程,使水-沉积物界面成为还原型^[10],硫酸盐的还原速率比冬季至少高一个数量级^[11],从而使 AVS 的含量升高,有时,AVS 的含量可比冬季高两个数量级左右。除此之外,作为富营养化型湖泊的东湖,有机物质的初级生产力的高峰出现在 7—9 月,为沉积物提供了丰富的有机质来源,也是沉积物中 AVS 含量在夏季升高的重要原因。东湖沉积物中有机质的含量 I 站最高,II 站及 III 站较低(表 1),相应的, I 站的

AVS 高于其他两站,证实了有机质含量对 AVS 的影响。

同时要注意到,生物扰动、清淤、暴雨等会改变沉积物的氧化还原状态,有时这些因素的影响超过了由于季节变化而导致的水温、溶解氧变化的影响,使 AVS 的浓度出现与一般的季节分布不一致的变化^[12]。

3.2 AVS、SEM 的深度分布特征及影响因素

在东湖沉积物表层 20cm 的范围内,AVS 随深度的增加而升高,之后开始降低(图 3)。引起这一变化的原因有生物及非生物两方面的因素。非生物方面的影响主要是沉积物的地球化学性质,特别是沉积物的分层。在天然水体沉积物中,有机物质被氧化而形成了不同的氧化-还原层。它们通常可以划分为氧化层、亚氧化层及还原层,淡水沉积物中这些区域可从毫米级到厘米级不等。不同区域的氧化-还原条件对硫化物有着很大的影响^[13],从而使 AVS 的含量随深度而变化。从实验结果来看(表 1),东湖 I 站的沉积物中要比其他两站更具还原性,从而使 AVS 含量最高。通常,沉积物中硫酸盐的深度分布曲线如图 6 所示^[14],由图可见,在沉积物表面几厘米下,硫酸盐还原层即开始了,从而导致了 AVS 含量的上升。至于随后 AVS 开始降低,则可能与生物因素的影响有关。Nedwell 等人^[15]的研究揭示了硫酸盐还原细菌对 AVS 的产生的影响,且硫酸盐还原细菌在沉积物表层以下几厘米处的活动性最强。这也可以解释 AVS 的深度分布规律。但由于未进行研究,对此尚不能做进一步的解释。

对 SEM 的研究结果表明(图 5),SEM 的垂直分布变化不明显,除 I 站外,变动仅为 $1\mu\text{mol/g}$,且具有与 AVS 类似的特征。但由于 AVS 在沉积物表层及深层较低,从而使得 SEM/AVS 在表层较高(图 5),随后降低,在深层又很快升高;并且,在 III 站的表层及深层、I 站的深层沉积物中均出现了 SEM/AVS 大于 1 的情况,从而说明这一部分沉积物有可能具生物毒性,至于是否一定具生物毒性,还必须考虑其他沉积物结合相对金属的结合作用才能得出结论。

3.3 结论

通常,在运用 SEM/AVS 预测沉积物中金属的生物有效性时,所用的样品为 1—10cm 的混合沉积物,而从本文的研究结果来看,沉积物中的 AVS 及 SEM 随季节及深度而呈现出不同的分布特征:AVS 的含量夏季较高,冬季较低,并随深度的加深而先升高后降低;SEM 的垂直分布变化不明显;从而使 SEM/AVS 在沉积物表层及深层较高,中层较低。因此,在运用 SEM/AVS 来判定沉积物中重金属的毒性时,若采用了均一化的样品或在单一时间采样,都可能导致不正确的结论。一般情况下,AVS 的含量低时,重金属的生物有效性较高,因此采样应在 AVS 含量最低的时候进行,并对沉积物样品进行分层测定,才不致过低或过高的预测重金属的生物有效性。尽管如此,对不同的水体,AVS 及 SEM 的分布规律不尽相同,且影响因素各异,本文的研究结果应只适用于像东湖这样的浅水型富营养化淡水湖泊。尽管东湖沉积物已受到一定程度的重金属污染,但由于 AVS 的含量较高,

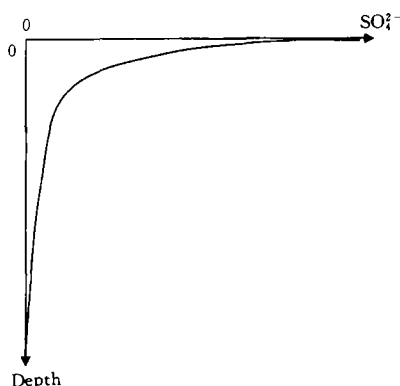


图 6 沉积物中硫酸盐的典型分布曲线

Fig.6 Typical profiles of SO_4^{2-} in sediments

足以抑制重金属的活性,因此除个别情况外,沉积物无重金属毒性。下一步将深入研究对 AVS 及 SEM 分布有影响的生物和非生物因子,在此基础上扩展到全湖,并初步建立沉积物重金属的环境质量基准。

参考文献:

- [1] Ankley G T, Phipps G L, Leonard E N, et al. Acid-volatile sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bio-availability in contaminated sediments [J]. *Environ Toxicol Chem*. 1991, **10**: 1299—1307
- [2] Toro D M D, Mahony J D, Hansen D J, et al. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments [J]. *Environ Sci Technol*. 1992, **26**: 96—101
- [3] Casas A M, Crecelius E A. Relationship between acid volatile sulfide and the toxicity of zinc, lead and copper in marine sediments [J]. *Environ Toxicol Chem*. 1994, **13**: 529—536
- [4] Oehm N J, Luben T J, Ostrofsky M L. Spatial distribution of acid-volatile sulfur in the sediments of Canadohta Lake, PA [J]. *Hydrobiologia*, 1997, **345**: 79—85
- [5] 中国土壤学会农业化学专业委员会编.土壤农业化学常规分析方法[M].北京:科学出版社,1989
- [6] Boothman W S, Helmstetter A. Vertical and seasonal variability of acid volatile sulfides in marine sediments. Environmental Monitoring and Assessment Program Research Project Final Report [R], U. S. Environmental Protection Agency, Narragansett, Rhode Island, 1992, 33
- [7] 林玉环,郭明新,庄岩.底泥中酸性挥发硫及同步浸提金属的测定[J].环境科学学报,1997,17(3):353—358
- [8] Howars D E, Evans R D. Acid-volatile sulfide (AVS) in a seasonal anoxic mesotrophic lake: seasonal and spatial changes in sediments [J]. *Environ Toxicol Chem*. 1993, **12**: 1051—1057
- [9] Rey J R, Shafer J, Kain T, et al. Sulfide variation in the pore and surface waters of artificial Salt-march ditches and a natural tidal creek [J]. *Estuaries*, 1992, **15**: 257—269
- [10] Herlihy A T, Mills A L. Sulfate reduction in freshwater sediments receiving acid mine drainage [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1985, **49**: 179—186
- [11] Leonard E N, Mattson V R, Benoit D A, et al. Seasonal variation of acid volatile sulfide concentration in sediment cores from three northeastern Minnesota lakes [J]. *Hydrobiologia*. 1993, **271**: 87—95
- [12] Ankley G T, Liber K, et al. A field investigation of the relationship between zinc and acid volatile sulfide concentrations in freshwater sediments [J]. *J. Aquat. Ecosyst. Health*, 1996, **5**(4): 255—264
- [13] Berner R A. A new geochemical classification of sedimentary environments [J]. *J Sediment Petrol*, 1981, **51**: 359—365
- [14] Feiyue W, Peter M. Chapman. Biological implications of sulfide in sediment-A review focussion on sediment toxicity [J]. *Environ Toxicol Chem*. 1999, **18**:2526—2532
- [15] Nedwell D D, Abram J W. Bacterial sulfatereduction in relation to sulfur geochemistry in two contrasting areas of saltmarsh sediment[J]. *Estuar. coast. mar. Sci*, 1978, **6**:341—351

SEASONAL AND VERTICAL DISTRIBUTION OF ACID VOLATILE SULPHIDE(AVS) IN LAKE DONGHU SEDIMENTS

FANG Tao, ZHANG Xiao-hua and XU Xiao-qing

(*Institute of Hydrobiology, The Chinese Academy of sciences Wuhan 430072*)

Abstract: Acid-volatile sulfides (AVS), which can form insoluble sulfides complexes with minimal biological availability with a number of cationic metals, is a key partitioning phase controlling metal activity in the sediments. The ratio of simultaneous extracted metal (SEM) to AVS is promising to predict metal toxicity. It was found that the sediments with $SEM/AVS \leq 1$ were of no metal toxicity and may be toxic with $SEM/AVS > 1$. The authors investigated the seasonal and vertical distribution of AVS and SEM in the sediments cores of Lake Donghu. It was found that AVS is higher in summer than that in winter. It increases early and then decrease during the top 20cm layer of the sediments. This variation in AVS levels is attributed to temperature and sulfide oxidation in the suboxic top layer and sulfate reduction in the underlying anoxic sediment layer. Comparison with AVS, SEM vertical distribution is not obvious. Thus, the SEM/AVS ratio first drops from 1 to less than 1, and then increases at greater depths, even higher than one in same case. The results indicate that SEM/AVS ratios in mixed homogenized and single seasonal samples are generally not suitable for the assessment of potential metal toxicity of sediments.

Key words: Acid-volatile sulfides (AVS); Simultaneous extracted metal (SEM); Vertical and seasonal distribution; Bioavailability; Sediments