

综 述

# 水体沉积物中酸挥发性硫化物的研究进展

方 涛 徐小清

(中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

## THE ADVANCES OF THE STUDY ON ACID- VOLATILE SULFIDES IN SEDIMENTS

FANG Tao and XU Xiao qing

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

关键词: 酸挥发性硫化物; 同步提取金属; 沉积物; 生物有效性; 金属沉积物环境质量基准

**Key words:** Acid volatile sulfides; Simultaneous extracted metals; Sediments; Bioavailability; Sediments quality criteria for metals

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 1000- 3207(2001)05- 0508- 08

近年来,对沉积物特性的研究使人们逐步认识到建立沉积物质量标准以补充水质标准之不足的必要性和重要性,国际上有不少学者致力于建立沉积物质量基准(SQC)的研究工作。利用平衡分配理论对疏水性有机污染物的沉积物毒性阈值研究已取得突破性进展,但对毒性金属,因其在沉积环境中更复杂的化学分配行为,至今研究结果仍存争议。

1990 年,Di Toro 首次报道了水体沉积物中酸挥发性硫化物(AVS, Acid volatile sulfide)对 Cd 的生物有效性的强烈影响<sup>[1]</sup>。之后,沉积物中的 AVS 已成为研究水环境重金属质量评价的热点。在第 23 届国际环境分析化学年会上<sup>[2]</sup>,AVS 及其对水质的影响受到了特别的强调。1996 年, *Environ. Toxic. & Chem.* 为此出专辑论述 SEM/AVS 对金属的生物有效性的影响及其在建立沉积物质量基准方面的应用。美国国家环保局对此也给予了极大的重视并对相关项目进行了资助。在国内,这一领域的研究 1995 年后才逐步展开,且研究较少<sup>[3-7]</sup>。

AVS 是指能被 1mol/L 酸度的冷盐酸所提取的硫化物,SEM (Simultaneous extracted metals) 是指在用盐酸提取 AVS 过程中同时提取的金属。目前,已发现 SEM/AVS 作为沉积物中金属(Cu, Ni, Pb, Zn, Cd)生物有效性的参数,有预测的作用,由此可建立重金属

收稿日期: 2000- 01- 13; 修订日期: 2001- 5- 10

基金项目: 中国科学院重大项目 A(KE951- A1- 202)

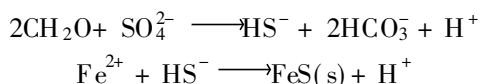
作者简介: 方 涛(1971 年-), 男, 云南省曲靖市人; 理学博士, 助理研究员; 主要研究方向为环境化学

沉积物质量评价基准, 并将开始用于实际。

## 1 水体沉积物中的 AVS

### 1.1 AVS 的来源及种类

沉积物中的硫化物是硫化细菌以硫酸盐作为电子受体, 通过对颗粒性有机碳  $(\text{CH}_2\text{O})_x$  的氧化而形成的。随后, 间隙水中的硫化物能与由铁的水合氧化物还原而形成并释放到间隙水中的  $\text{Fe}^{2+}$  生成  $\text{FeS}$ :



水体沉积物中的硫化物主要是指铁和锰的硫化物及有机硫化物, 其中最重要的是铁的硫化物, 包括铁的单硫化物(马基诺矿 Mackinawite 及硫复铁矿 Greigite)和二硫化物(黄铁矿 Pyrite)。根据其活动性, 它们大体上可分为三大类: ①活动性最大的部分即 AVS, 包括马基诺矿、硫复铁矿和锰的单硫化物, 可溶于冷盐酸中; ②黄铁矿, 不溶于冷盐酸中; ③有机硫化物, 也不溶于冷盐酸中。

### 1.2 AVS 的分布特征

通常认为只有在海洋沉积物中, 才有显著含量的 AVS 存在, 因为海水中的硫酸盐浓度为  $28\text{mmol/L}$ , 淡水中的典型值仅为  $0.12\text{mmol/L}$ <sup>[8]</sup>。然而, 由于沉积有机物在海洋及淡水中都大量存在, 其中的硫酸盐含量都足以产生显著的 AVS, 故淡水中的 AVS 也不容忽视。研究表明, AVS 的最高值反而出现在湖泊、江河及其他的淡水沉积物中<sup>[9, 10]</sup>。

**1.2.1 AVS 的季节及深度分布变化** 由于沉积物中的 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, 故有机物的供给、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。一般认为, 无论是海洋还是淡水沉积物中, AVS 的含量在夏季较高, 冬季较低。夏季水温较高, 水体中的溶解氧消耗较快, 使水-沉积物界面成为还原型, 硫酸盐的还原速率比冬季至少高一个数量级<sup>[11]</sup>, 有时 AVS 的含量可高达两个数量级左右<sup>[12]</sup>。并且, AVS 含量随沉积物深度的不同而不同, 在沉积物表层  $20\text{cm}$  的范围内, AVS 随着深度的增加而升高, 之后开始降低<sup>[13]</sup>。导致这一变化的因素包括生物及非生物两方面的影响。生物因素方面, 如海洋中的大量的端足类生物(Amphipods)提高了沉积的有机质转化为无机质的反应速率, 为沉积物表面氧化层的硫酸盐还原者提供了营养物质, 有利于 AVS 的形成<sup>[14]</sup>。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, 不同区域的化学条件对硫化物有着很大的影响, 使 AVS 的含量随深度而变化<sup>[15]</sup>。

**1.2.2 其它影响 AVS 分布的因素** 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。如在研究铁支配型淡水沉积物中锌与 AVS 的关系时<sup>[16]</sup>, 就发现六月 AVS 的含量反而低于三月的, 这是由于在六月份采样前有一场暴雨对沉积物的冲刷而引起的。通过对有水生植物及无水生植物存在的沉积物的研究表明<sup>[17]</sup>, 前者  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度较高, AVS 的浓度更可高达  $30-225\text{mmol}$ 。Viaroli 等的研究也表明<sup>[18]</sup>, 真菌的生长会干扰水环境, 使水体中的溶解性硫化物保持较高的浓度。

### 1.3 样品的保存及测定方法

氧化还原状态的变化将引起沉积物理化性质的改变,影响 AVS 的含量,因而正确的样品保存方法是非常重要的。对不同 AVS 含量的沉积物进行前处理及保存<sup>[19]</sup>的研究结果表明,最佳的方法是在氮气中操作、在 4℃或-20℃储藏,并在采样后的两星期内进行分析测定。

关于沉积物中 AVS 的测定方法已开展了许多研究工作<sup>[1,20,21]</sup>,其中盐酸提取法得到了较多的应用。酸的强度是很重要的,1mol/L 的盐酸可溶解 PbS、CdS 等金属硫化物,但不能溶解 Cu<sub>2</sub>S、HgS、FeS<sub>2</sub> 等更稳定的硫化物<sup>[21]</sup>。因此选择 1mol/L 酸度的盐酸作为测定酸挥发性硫化物是适宜的。对盐酸提取后所产生的硫化物测定,目前主要有比色法<sup>[21]</sup>、离子选择电极法<sup>[22]</sup>、重量法<sup>[1,12]</sup>和光致电离检测法<sup>[22]</sup>等。

## 2 AVS对沉积物中金属的生物有效性的影响

### 2.1 沉积物中金属的生物有效性

沉积物中金属的生物有效性是建立沉积物质量基准必须考虑的关键因素。沉积物中金属的生物有效性和毒性与沉积物-间隙水系统中有毒金属的化学活动性有关,而与其总量无关,底栖生物对沉积物的间隙水化学浓度表现出强烈的相关性和依属性<sup>[3,23]</sup>。因此当人们对沉积环境进行评价和预测时,将不得不更多的考虑对化学污染物在沉积物-孔隙水系统内固、液两相间分配起决定作用的相关沉积物性质。近年的研究表明<sup>[24]</sup>,沉积物中酸性可挥发性硫化物的含量对沉积物中重金属在水与沉积物间的分配行为有决定性影响。

酸挥发性硫可重复被氧化还原,在控制沉积物间隙水重金属浓度和重金属生物有效性方面扮演着重要的角色。在还原性的沉积物中,元素硫主要以 S<sup>2-</sup> 的形式存在。绝大多数重金属可与 S<sup>2-</sup> 形成难溶沉淀物,从而使生物难以吸收利用。当沉积物的 E<sub>h</sub> 上升, S<sup>2-</sup> 被氧化为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,释放出束缚的重金属,间隙水中溶解的重金属浓度增大;当 E<sub>h</sub> 下降, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 被还原为 S<sup>2-</sup>,又能将间隙水中的重金属重新固定下来,不为生物所吸收。

### 2.2 应用 SEM/AVS 指标判定沉积物中金属的生物有效性

Di Toro<sup>[11]</sup> 以及 Ankley<sup>[25]</sup> 的研究结果表明,沉积物中 AVS 与 SEM 浓度的比值 (SEM/AVS) 与沉积物中重金属的生物有效性和生物毒性间有密切的联系,当 SEM/AVS 小于 1 时,与沉积物结合的重金属不会对水生生物产生毒性;当 SEM/AVS 大于 1 时,则不容忽视沉积物中重金属的影响。目前,有不少学者提议用 SEM/AVS 比值法作为建立沉积物重金属质量标准的一种方法。

1990 年,在对海洋沉积物的金属加标试验中发现,当沉积物中的 Cd 与 AVS 的摩尔比大于 1 时(即 AVS 全部耗尽仍不足以束缚全部的 Cd),间隙水中以游离状态存在的 Cd 的浓度突然增加,同时端足类动物的死亡率也相应的增加。采用单一或多种金属(Cu、Cd、Ni 和 Zn)相结合的方法的加标试验也发现<sup>[26,27]</sup>,当 SEM/AVS > 1 时,沉积物具有毒性,但当 SEM/AVS < 1 时,端足类动物的死亡率与未加标的沉积物相同。在淡水沉积物的金属加标试验<sup>[24]</sup>及对野外采集的样品进行多金属的毒性试验<sup>[28]</sup>也得到了类似的结果。上述的毒性试验大都局限于较短时期内,且以死亡率作为标准。1993 年,Ankley 等

采用 Fox 河的三种不同的沉积物, 研究了 Cu、Pb、Cd、Ni、Zn 和 Cr 在生物体内的积累<sup>[25]</sup>。试验中, 以 SEM/AVS 指标为依据(具有最小生物毒性时)增加了六种金属的浓度, 经过 30d 的暴露试验后, 试验组生物体内金属的浓度与在洁净的水中的没有明显差异。

在这一系列研究工作的基础上, Hansen 等对室内试验及野外采集的 SEM/AVS > 1 的沉积物样品进行了生物试验<sup>[29]</sup>, 发现 79% 的样品都具生物毒性, 并认为 SEM/AVS 在判定沉积物的毒性方面是很有效的。Berry<sup>[30]</sup>等进一步指出, 采用 AVS 归一化的方法判定被 Cd、Cu、Pb、Ni 和 Zn 等金属污染的沉积物的毒性, 对很多不同类型的沉积物而言都是适用的。Ankley 等对以前的研究工作做了总结<sup>[31]</sup>, 在他们评价的 12 个相关的实验中, 包括短期实验(10d)及长期实验(一年以上), 沉积物有室内加标及野外采集的淡水和海洋沉积物, 研究的金属有 Cd、Cu、Zn、Ni 和 Pb, 涉及到的生物种类有软体动物(Molluscs)、寡毛类(Oligochaetes)、多毛类(Polychaetes)、端足类(Amphipods)及摇蚊幼虫(Midges)。绝大多数的实验都表明 SEM/AVS 小于 1 时生物体内积累的金属含量小于 SEM/AVS 大于 1 时的含量, 且其浓度与沉积物中相对于 SEM/AVS 的金属的浓度呈线性相关。因此, 运用 SEM/AVS 预测沉积物中金属的生物有效性是可行的。虽然有一些例外存在, 但这些例外恰好说明了金属行为及其与生物之间相互关系的复杂性, 需要进一步的深入研究。

### 2.3 SEM/AVS 指标判定金属生物有效性的局限性

在 Virginia 州及 Louisiana 州的 623 个 SEM/AVS 小于 1 的样品中, 有 48 个(8%)具有毒性<sup>[32]</sup>, 但这种毒性并不一定是由沉积物中的金属引起的, 其他不能与硫化物结合的金属及有机污染物也能导致生物毒性。由于沉积物的多样性及金属对生物毒性作用十分复杂, 所以当 SEM/AVS < 1 时, 只能表明沉积物中能生成不溶性硫化物的五种金属(Cd、Cu、Pb、Ni 和 Zn)不会产生生物毒性; 当 SEM/AVS > 1 时, 只能表明沉积物中这五种金属可能引起生物毒性, 至于是否一定引起毒性, 还必须考虑沉积物其他结合相及其他因素的影响。

**2.3.1 沉积物其他结合相的影响** 单独运用 AVS 预测金属污染的沉积物的毒性应只适用于还原性沉积物。在氧化性沉积物中<sup>[33]</sup>, 主要的沉积物结合相为水合铁、锰氧化物及颗粒性有机碳。即使在还原性的沉积物中, 由于生物扰动、清淤等也会使沉积物表层氧化, 加之络合剂的存在而形成金属络合物等因素, 都会提高金属的生物有效性, 从而导致 SEM/AVS 过高的估计重金属的生物毒性。如在研究被污染的淡水沉积物中金属的毒性时<sup>[25]</sup>, 发现当 SEM/AVS 大于 1 时, 对试验生物并未产生毒性, 同时间隙水中铜的浓度也并未升高; 同样, 采用生物模拟法及 AVS 法预测沉积物中 Cu 的生物有效性时也发现<sup>[34]</sup>前者测得的有效 Cu 远低于后者的。这表明了沉积物中, 除 AVS 外, 其他的金属结合相的存在也能影响金属的生物有效性。对 AVS 与上覆水中金属含量关系的研究表明<sup>[7]</sup>, AVS 对 Zn、Cd 的影响最大, 其次是 Cu, 而 Pb 的固定则主要与有机组分有关。

**2.3.2 季节及深度变化的影响** 由于 AVS 和 SEM 的含量都随季节及深度而变化, 因此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。为解决这一问题, 在这方面已经进行了不少的研究工作。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, 而对沉积物中不同季节的 SEM/

AVS 的比值的研究发现<sup>[35]</sup>, SEM/AVS 比值随着深度的增加而降低,即在沉积物表层大于 1,而在较深层小于 1,因此可能导致混合样品的 SEM/AVS 接近 1,从而易得出不正确的结论。一般情况下,冬季 AVS 的含量低于夏季,此时金属的生物有效性较高,因此有学者提出应在 AVS 含量最低的时候进行,才不致过低的预测金属的生物有效性。最近的研究发现<sup>[36]</sup>,当沉积物中的活性铁(指能溶于 HCl 中的铁)中以 Fe-AVS 形式存在的组分少于 20% 时,AVS 的季节性的生成及氧化将改变沉积物-水界面的 Cu 的通量和沉积物中 Cu、Zn 的浓度;而当其大于 20% 时,则不会引起上述变化。因此,通过分析活性铁与 AVS 的比例可大大提高运用 SEM/AVS 预测金属有效性的准确率。尽管如此,对于运用 SEM/AVS 方法评价时的季节及深度的影响,目前还未有较好的解决方法。因此许多学者提出应同时测定间隙水中金属浓度并与生物毒性实验相结合,以补充该方法的不足。

### 3 AVS 在建立沉积物环境质量基准中的应用

在目前众多的建立沉积物质量基准的方案中,平衡分配法被认为是最有前途的方法<sup>[37]</sup>。美国国家环保局已将其应用于建立有机污染物的沉积物质量基准,目前正进一步研究完善,并用于金属污染物的质量基准。

#### 3.1 单一重金属的沉积物环境质量基准

平衡分配法的模型和计算公式如下:

$$C_{SQC} = \sum K_{P,j} [S_j] C_{WQC} \quad (1)$$

式中,  $C_{SQC}$  为沉积物质量基准;  $[S_j]$  为沉积物中第  $j$  个吸附相百分浓度;  $K_{P,j}$  为重金属在沉积物第  $j$  个吸附相-水相间的分配系数,  $C_{WQC}$  为该元素的水质基准。

1987 年, Jenne 等提出了很有影响的“氧化型沉积物三相吸附模型”<sup>[38]</sup>,认为在淡水氧化性沉积物中,无定型铁氧化物( $FeO_x$ )、锰氧化物( $MnO_x$ )和活性颗粒有机碳(RPOC)是重金属的主要吸附相。另外,还必须考虑沉积物原生矿物中重金属  $[Me]_R$ 。则质量基准模型为:

$$C_{SQC} = (K_{FeO_x} [FeO_x] + K_{MnO_x} [MnO_x] + K_{RPOC} [RPOC]) C_{WQC} + [Me]_R \quad (2)$$

如前所述,由于 AVS 对沉积物中重金属生物有效性具有显著的影响,不论是在海水还是在淡水中的沉积物都可能含有显著含量的 AVS,因此,作为对 Jenne 的三相模型的修正,Di Toro 等提出了如下用于建立重金属沉积物质量基准的关系式<sup>[1]</sup>:

$$C_{SQC} = (K_{FeO_x} [FeO_x] + K_{MnO_x} [MnO_x] + K_{RPOC} [RPOC]) C_{WQC} + [Me]_{AVS} + [Me]_R \quad (3)$$

#### 3.2 多种重金属的沉积物环境质量基准

通常沉积物中几种金属共存,所以在实际中上述方法是不适用的。Ankley 等总结并提出了适用于不同类型沉积物的建立金属沉积物质量基准的方法(包括 Cd、Pb、Cu、Zn 和 Ni 五种金属)<sup>[37]</sup>:

(1) 比较 AVS 的摩尔数与 SEM 的总摩尔数是否满足  $\sum [SEM_i] \leq [AVS]$ ,  $i$  代表五种金属;

(2) 测定间隙水中总的金属浓度并与金属总的间隙水毒性单位基准(IWCTU)比较(后者是通过水质标准的最终毒性值计算得到的),看是否满足  $\sum ([M_{i,d}] / [FCV_{i,d}]) \leq 1$ ,  $d$

代表溶解金属的总量;

(3) 计算基于 AVS 浓度的总的金属的 IWCTU 及被有机碳固定的金属, 看是否满足  $\Sigma(\Delta[\text{SEM}_i] / K_{d,oc,ifoc}[\text{FCV}_{i,d}]) \leq 1$ ;

(4) 计算能被最小吸附相(如砂质沉积物)所吸附的总的金属的 IWTCU, 看是否满足  $\Sigma([\text{SEM}_i] / K_{d,min,i}[\text{FCV}_{i,d}]) \leq 1$ 。

如果上述四个条件都能满足, 则沉积物符合质量基准; 然而, 如不满足其中的一个或几个条件, 并不一定表明沉积物有金属毒性。比如沉积物中的 AVS 含量极低, 不能满足条件(1), 但如果有足够的有机碳从而能满足条件(2)或(3), 则也可认为沉积物不具金属毒性。目前, (1)和(2)是研究最多和应用得最为广泛的, (3)和(4)则还需进一步的完善。

上述方法可适用于各种类型的沉积物, 但由于参数太多而给实际应用带来不便。实际上, 对还原性沉积物而言, 由于 AVS 的浓度较高, 是金属的主要结合相, 当 SEM/AVS 小于 1 时, 即可认为沉积物中的金属不具生物毒性, 此时可不考虑其他的结合相; 而当 SEM/AVS 大于 1 时, 表明沉积物中的金属可能具潜在生物毒性, 此时需考虑其他的沉积物结合相并与间隙水中金属浓度、生物毒性实验结合才能得出正确结论。即使是氧化型沉积物, 若 SEM/AVS 小于 1, 也可认为沉积物中的金属不具生物毒性, 可不考虑其他的结合相。

#### 4 研究展望

虽然目前在运用 SEM/AVS 方法预测金属的生物有效性及建立沉积物的金属质量基准方面已开展了大量的研究工作, 并且, “SEM/AVS 方法是建立在坚实的理论基础上, 运用平衡分配理论及金属活动性来预测其生物有效性。因此这一方法最终将成为比现有的方法更易行和更具准确性的方法”<sup>[39]</sup>, 但要将其应用到实际中, 还需要进行大量的研究工作。

首先, 由于沉积物的不均匀性及 AVS、SEM 随季节和深度变化的特性, 将一个地点、一定时间内的计算结果应用于整个水体是不实际的, 因此必须进一步深入研究上述因素的影响机理及其对 SEM/AVS 的影响情况, 制定切实可行的采样规范及改进取样技术, 从而使结论更具普遍性。并且, 由于沉积物的类型是多种多样的, 在一些类型的沉积物中其它相如腐殖酸对金属的作用可能更为重要, 因此, 需要采集更多的沉积物样品, 在更广的范围内进行研究。其次, 目前研究的金属种类还较少, 局限于 Zn、Cd、Pb、Cu 及 Ni 等少数几类, 对其它具生物毒性的金属如 Hg、As、Cr 和 Ag 等虽有报道<sup>[25,40]</sup>, 但尚缺乏深入的研究, 需进一步研究其它金属。

目前研究的沉积物金属质量基准主要是指在保护底栖生物不受其生存的被金属污染的沉积物的直接毒性危害, 而对由于金属的释放如沉积物的再悬浮、通过生物途径进入食物链而造成的水生态系统的污染方面缺乏研究。因此, 加紧研究金属或多金属在多介质环境中的转化过程, 特别金属与生物之间的相互作用机理如底栖生物对金属的生物积累, 就显得尤为重要。特别要注意的是, 运用 SEM/AVS 建立的沉积物质量基准是针对重金属的, 没有考虑到其它的有机污染物, 即不能以沉积物是否具重金属生物毒性来预测沉积物的毒性, 因此超过这一基准并不一定意味着沉积物具有生物毒性, 反之亦然。并且, 对于任何一种化学监测方法而言, 都不能将环境样品中具潜在生物毒性的所有化学物质检

测出来,要准确判定已检出的化学物质之间引发生物毒性的相互作用的机理也是很困难的,因此,必需将其与毒性试验结合起来,才能成为一种完整的评价指标体系。

从九十年代起,运用 SEM/ AVS 方法来预测沉积物中金属的生物有效性及在此基础上建立沉积物的金属质量基准已成为国际水环境研究的热点,目前这方面的研究正在深入,而国内的研究则较少。通过本文的介绍,希望能进一步推动国内这方面研究工作的开展。

### 参考文献:

- [ 1 ] Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide [ J ]. *Environ Toxicol Chem*, 1990, **9**: 1487—1502
- [ 2 ] Merian E. Metals and aquatic contamination workshop [ J ]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**(3): 144—146(A).
- [ 3 ] 胡炜,周永欣. 铜污染沉积物对大型蚤的毒性研究[ J ]. 水生生物学报, 1995, **19**(2): 82—86
- [ 4 ] 马德毅,王菊英,闫启仑,等. 酸溶硫化物对沉积物- 孔隙水系统中二价有毒金属化学活动性的影响[ J ]. 海洋学报, 1997, **19**(5): 83—90
- [ 5 ] 陈淑梅,王菊英,马德毅,等. 酸溶硫化物与沉积物中重金属化学活性的关系[ J ]. 海洋环境科学, 1999, **18**(3)
- [ 6 ] 文湘华, Herbert E Allen. 乐安江沉积物酸可挥发硫化物含量及溶解氧对重金属释放特性的影响[ J ]. 环境科学, 1997, **18**(4): 32—34
- [ 7 ] 梁涛,陶澍,林健枝,等. 沉积物中酸挥发硫对上覆水中重金属含量的影响[ J ]. 环境化学, 1998, **17**(3): 211—217
- [ 8 ] Stumm W. Morgan J J. Aquatic Chemistry [ M ]. New York: Wiley- Interscience, 1970
- [ 9 ] Matisoff G. Fisher J B, McCall P L. Kinetics of nutrient and metal release from decomposing lake sediments [ J ]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1981, **45**: 2333—2347
- [ 10 ] Altschuler Z S, Schnepfe M M, Silber C C, et al. Sulfur diagenesis in Everglades peat and origin of pyrite in coal [ J ]. *Science*, 1983, **221**: 221—227
- [ 11 ] 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
- [ 12 ] Leonard E N, Mattson V R, Benoît 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
- [ 13 ] Davison W, Lishman J P, Hilton J. Formation of pyrite in freshwater sediments: Implications for C/S ratios [ J ]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, **49**: 1615—1620
- [ 14 ] Nedwell D D. Benthic microbial activity in Antarctic coastal sediment at Signey Island, South Orkney Islands [ J ]. *Estuar. Coast Shelf Sci*, 1989, **28**: 507—516
- [ 15 ] Berner R A. A new geochemical classification of sedimentary environments [ J ]. *J Sediment Petrol*. 1981, **51**: 359—365
- [ 16 ] Ankley G T, Liber K. 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.
- [ 17 ] Madureira M J, Vale C, Simoes Goncalves M L. Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus salt- marshes sediments [ J ]. *Marine Chemistry*, 1997, **58**(1—2): 27—37, 15 Sep
- [ 18 ] Viaroli P, Bartoli M. The Interactions Between Sediments and Water [ C ]. Baveno (Italy). 1996, 7. Int. Symp. 22—25
- [ 19 ] Lasorsa B. Comparison of sample handling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediment [ J ]. *Marine Chemistry*, 1996, **52**(3—4): 211—220
- [ 20 ] Calmano W. Chemical mobility and bioavailability of sediment- bound heavy metals influenced by salinity [ J ]. *Hydrobiologia*, 1992, **235/ 236**: 650—610
- [ 21 ] Allen H E. Analysis of acid- volatile sulfide ( AVS ) and simultaneously extracted metals ( SEM ) for the estimation of

- potential toxicity in aquatic sediments [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1993, **12**: 1441—1448
- [22] 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
- [23] Di Toro D M., Dmahony J, Hansen D J, et al. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, **26**: 91—101
- [24] Carlson A R. The role of acid- volatile sulfide in determining cadmium bioavailability and toxicity in freshwater sediments [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1991, **10**: 1309—1316
- [25] Ankley G T. Predication the acute toxicity of copper in freshwater sediments: evaluation of the role acid- volatile sulfide [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1993, **12**: 315—323
- [26] Hansen D J, Berry W J, Mahony J D, et al. Acid volatile sulfide controls divalent metal toxicity in sediments normalization [C]. Page 88 in Abstracts of the 11th Annual Meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry. 1990. Washington, DC.
- [27] Berry W J, Hansen D J, Mahony J D, et al. The role of acid volatile sulfide and controlling the toxicity of a metals mixture in sediment [C]. Page 91 in Abstract of the 21th Annual Meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry. November 1991. Seattle, Washington.
- [28] Ankley G T, Phipps G L, Leonard E L, et al. Acid volatile sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1991, **10**: 1299—1307
- [29] Hansen D J, Berry W J, Mahony J D, et al. Predicting the toxicity of metal- contaminated field sediments using interstitial concentrations of metals and acid- volatile sulfide normalizations [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1996, **15**: 2080—2094
- [30] Berry W J, Hansen D J, Mahony J D, et al. Predicting the toxicity of metal- spiked laboratory sediments using acid - volatile sulfide and interstitial water normalizations [J]. *Environ Toxicol Chem*. 1996, **15**: 2067—2079
- [31] Ankley G T. Evaluation of metal/ acid volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1996, **15**: 2138—2146
- [32] Thomas P O, Daskalakis K D, Hyland J L, et al. Comparisons of sediment toxicity with predictions based on chemical guidelines [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1998, **17**: 468—471
- [33] Chen Zheng, Lawrence M M. Assessment of sedimentary Cu availability: a comparison of biomimetic and AVS approaches [J]. *Environ Sci Tech*, 1998, **33**: 650—652
- [34] Chapman P M, Wang F, Janssen C, et al. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: Binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation [J]. *Can J Fish Aquat Sci*, /J. *Can. Sci. Halieut. Aquat*. 1998, **55**(10): 2221—2243
- [35] Gerard A, VAN DEN Berg, Gustav Loch J P, et al. Vertical distribution of acid- volatile sulfide and simultaneously extracted metals in a recent sedimentation area of the River Meuse in the Netherlands [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1998, **17**: 758—763
- [36] Copper D C, Morse J W. Biogeochemical controls on trace metal cycling in anoxic marine sediments [J]. *Environ Sci Tech*, 1998, **32**: 327—330
- [37] Ankley G T, Di Toro D M, Hansen D J, et al. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals [J]. *Environ. Toxicol. Chem*. 1996, **15**(12): 2056—2066
- [38] Jenne E A. In: Proceedings of the International Conference on Chemical in the Environment [M], ed. by Lester J. N. 1987, Lisbon.
- [39] U. S. Environmental Protection Agency. An SAB report: Review of the agencies approach for developing sediment criteria for five metals [M]. 1995. EPA- SAB- EPEC- 95- 020, Office of Water, Washington, DC.
- [40] Feiyue Wang, Peter M Chapman. Biological implications of sulfide in sediment- A review focusing on sediment toxicity [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1999, **18**(11): 2526—2532