

太湖五里湖区表层沉积物中酸挥发性硫化物和同步提取金属*

李金城¹ 宋进喜^{1,2} 王晓蓉¹

(1: 南京大学污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210093 2: 西北大学环境科学系, 西安 710069)

摘 要 湖泊底泥中的酸溶硫化物易与二价金属生成难溶金属硫化物, 从而制约沉积物中二价有毒金属的化学活性以及生物有效性, 进而影响沉积物的环境质量. 对沉积物中的酸溶硫化物 (AVS) 和同步提取金属 (SEM) 进行测定, 依据 SEM/AVS 的比值可以判定重金属生物有效性. 通过对太湖五里湖、梅梁湾表层沉积物夏季和秋季 AVS 与 SEM 的采样分析, 结果表明: 研究区域内 AVS 的含量夏季高于秋季, SEM 受季节影响很小, SEM/AVS 大于 1, 且秋季高于夏季, 初步判断该湖区沉积物中重金属具有潜在的生物毒性.

关键词 酸溶硫化物 同步提取金属 底泥 太湖 五里湖

分类号 P512.32

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 报道了水体沉积物中酸挥发性硫化物 AVS (Acid volatile sulfide) 对镉的生物有效性的强烈影响. 之后, 沉积物中的 AVS 已成为研究沉积环境重金属质量评价的热点. 第 23 届国际环境分析化学年会 对 AVS 和其对水质的影响给予了特别的关注.

AVS 是指能被 1mol/L 酸度的冷盐酸所提取的硫化物, SEM 是指在用盐酸提取 AVS 过程中同时提取的金属. AVS 主要包括: 游离硫化物 (free sulfides), 无定型 FeS、结晶型马基诺矿 (crystalline mackinawite)、磁黄铁矿 (pyrrhotite)、硫复铁矿 (greigite) 以及其它二价金属的硫化物, 实测中以 S^{2-} 含量表达. AVS 主要伴随硫的还原而生成, 并且在硫循环中随着季节及沉积物深度变化而不同^[1, 2]. 目前的研究结果表明 SEM/AVS 可以作为沉积物中金属生物有效性的参数, 有预测的作用.

在国内, 这一领域的研究在 1995 年才逐步展开, 且研究报道较少. 方涛等人报导了水体中酸挥发性硫化物的研究进展, 并对 AVS 的垂直分布模型的参数计算及相关分析进行了研究^[3]. 陈淑梅、王菊英等人对我国海洋沉积物 AVS 与重金属化学活性的关系及对二价有毒金属化学活动性的影响进行了较深入的研究^[4, 5]. 王飞越、汤鸿霄对水体沉积物中的 AVS 及其对沉积物环境质量的影响进行了研究^[6].

目前, 对太湖沉积物中 AVS 与 SEM 的研究还没有报道, 因此作者通过对太湖五里湖、梅梁湾区域内的表层沉积物进行了这方面的采样分析, 初步研究了太湖该湖区沉积物中 AVS 与 SEM 随季节变化特征做了研究, 并根据不同站点 SEM/AVS 值, 评价了研究区域内表层沉积物中重金属生物有效性.

1 实验材料与方法

1.1 样品的采集与处理

选择太湖五里湖、梅梁湾湖区富营养化程度不同的五个点 (图 1), 采样点定位采用麦哲伦 315 型 GPS 定位系统, 采样选择的电位与太湖湖泊生态系统研究站布设的监测点位相同, 只是编号不同. 用彼德森底泥采样器

* 国家自然科学基金项目 (20177007)、教育部科技重点项目 (03079) 联合资助.

2003-04-02 收稿; 2003-08-26 收修改稿. 李金城, 男, 1972, 讲师, 博士研究生; e-mail: ljctreeson@yahoo.com.cn

采集表层(0—5 cm)的沉积物样品 1kg,各样点表层沉积物均为青色、黑色腐丑淤泥。样品装于塑料袋中密封,并于冰箱中 4℃下保存。采样时间为 2002 年 5 月—2002 年 11 月,在每月中旬采样,各点水深在 2 m 左右。

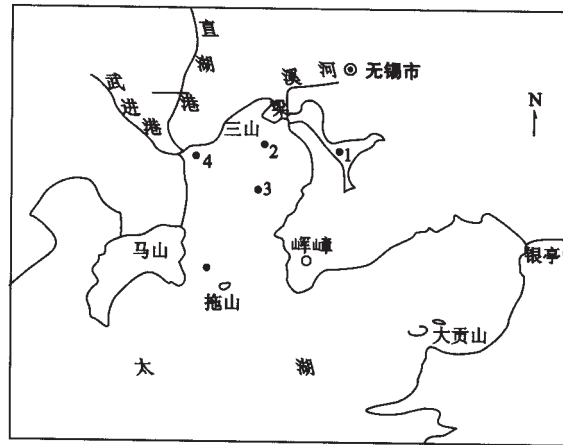


图 1 采样点分布, 2002 年

Fig.1 Sampling points in Taihu Lake, 2002

1.2 AVS 与 SEM 测定

采用氮载气冷法酸溶硫化物分析技术测定沉积物中 AVS 和同步分离提取待测金属^[9]。AVS 测定装置采用 2 套反应—吸收瓶串联方式,在控制好氮气流量,充气驱除完氧气的环境下,称取 2—5 g 湿沉积物投入 H₂S 反应瓶中,在 1 mol/L HCl 溶液介质中,经磁力搅拌,所生成的 H₂S 随高纯氮载气转移到内含 0.05 mol/L 醋酸锌溶液的 H₂S 吸收瓶中固定,之后用碘量法测定 AVS 含量。

在上述的酸性硫化物反应中,沉积物中金属硫化物分解的同时释放的金属离子(Cd、Cu、Pb、Ni、Zn),即 SEM。硫化物反应结束后转移反应瓶中泥水混合物至比色管中,用 0.45 μm 滤膜过滤后,用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定 SEM。

2 结果与讨论

2.1 SEM、AVS 季节变化特征

研究区域内 AVS 的空间分布特点:河口区(4 号、0 号点)和小水域区的梅梁湾(1 号点)AVS 和 SEM 含量都较高,说明河流的输送对 AVS 和 SEM 分布影响明显,体现在两个方面:首先,河口区的硫酸盐及重金属的负荷较高,污染物首先在此沉降扩散,因而 AVS、SEM 含量较高;其次,本文采集的样品是表层 5 cm 沉积物,而 AVS 含量随深度分布而变化,一般最大浓度深度为 10—20 cm,而在有机质负荷较高和重金属污染严重的区域,AVS 浓度峰上升至表层 0—5 cm 沉积物^[10],这可能是 AVS 含量较高的另一个原因。

SEM 在夏季和秋季没有多大差别,表明季节变化基本上不影响 SEM 含量,而 AVS 含量在夏季明显高于秋季,致使 SEM/AVS 值在夏季比秋季低。春季和秋季 SEM/AVS > 1,同时 SEM/AVS 秋季较夏季高。在同一地点 AVS 含量低时 SEM/AVS 值高,也说明,沉积物的化学组成成分和 AVS 对重金属化学活性的影响程度不同^[9]。Anderson 等人^[11]在实验室模拟研究中也同样得出 SEM/AVS > 1 相较而言主要是由于 AVS 含量低而并非是 SEM 的含量较高的结论。方涛等人对东湖的相关研究也有相似的结论,AVS 和 SEM 的含量夏季高于冬季,而且方涛等人的研究表明,随深度的增加含量呈现先增高后降低的分布特征,SEM/AVS 随深度的变化呈现先降低后升高的分布特征^[12]。对太湖 AVS、SEM 的垂直分布特征,将在今后的研究中报道。

通过以上的分析可以确定太湖沉积物中 AVS 含量夏季高于秋季,沉积物中的 H₂S 来源于硫酸盐还原细菌(SRB)对有机质的氧化^[13]。环境因素温度、氧气和有机质含量影响着其反应速率。夏季的水温较高,溶解氧消耗较快,使水—沉积物界面成为还原型,有机物质的降解率也增加,从而使 AVS 的含量升高^[14]。

表 1 夏季及秋季沉积物中 SEM 含量*

Tab.1 SEM contents in sediments during summer and autumn

采样点	季节	AVS	Cd	Pb	Ni	Zn	SEM	SEM/AVS
0	夏季	2.14	0.0095	0.27	0.71	4.05	6.24	2.9
	秋季	1.04	0.0086	0.30	0.78	4.41	6.51	5.9
1	夏季	2.26	0.0075	0.13	1.13	1.93	4.10	1.3
	秋季	2.99	0.0066	0.10	0.92	2.41	4.00	1.3
2	夏季	1.96	0.0067	0.13	0.47	1.17	2.25	1.3
	秋季	1.75	0.0072	0.15	0.59	1.28	2.45	1.3
3	夏季	1.18	0.0055	0.12	0.37	1.05	1.88	1.6
	秋季	1.08	0.0070	0.15	0.50	1.02	1.98	1.8
4	夏季	2.95	0.0129	0.21	1.22	5.67	9.30	3.2
	秋季	2.50	0.0096	0.14	0.96	6.41	9.73	3.9

* 表中夏季和秋季数据分别为三个月的平均值($\mu\text{mol/g}$, 干重).

2.2 SEM/AVS 与重金属的生物有效性

无论在夏季还是秋季,太湖表层沉积物中 $\text{SEM/AVS} > 1$,说明沉积物中有自由金属离子释放出来,从而可能具有生物毒性效应,该结果与王海等人通过得出的太湖北部受重金属污染导致的生态风险较大的结果一致^[14].对太湖表层沉积物中重金属的形态分析,SEM/AVS 在 4 号站点最高,其次是 0 号站点,另外三站点相差不大,也表明 4、0 两站点重金属污染较严重.

将夏季和秋季不同站点单个金属含量与其相应的可产生生物毒性效应的阈值-上限效应值^[15]作以比较,从中可以看出 4 站点的 Cu 和 Ni 以及 1 站点的 Ni 无论在夏季还是在秋季都超过其 UET 值,其中 4 站点的 Cu 含量超幅最大(夏季约为 1.62 倍,秋季约为 1.93 倍),0 站点 Ni 含量在秋季也超过 UET 值,但其超幅很小(约 1.06 倍),反映出在秋季和夏季 4 站点的 Cu 和 Ni 及 1 站点的 Ni 都具有对底栖生物产生毒性作用的潜力,同时也说明在太湖沉积物中 Ni 产生毒性作用的潜能大,其次是 Cu,而其它三种元素对沉积物中的生物不具有毒性,除此以外,从其它 1、2、3 各站点沉积物中单个金属元素含量在秋季和夏季均没有超过 UET 值说明即使这五个金属元素总体效应(SEM)可能对底栖生物产生毒性,但其单个重金属在这三个站点对底栖生物不产生毒性.

3 结论

通过以上分析,可以得到以下结论:

- (1) 太湖表层沉积物中的 AVS 含量夏季较秋季高,而 SEM 受季节影响小.
- (2) SEM/AVS 在同一站点不同季节其大小不同,表明在不同季节沉积物中重金属化学活性浓度和生物有效性不同,秋季高于夏季. 4 号点和 0 号为河口区,重金属污染相对较重,SEM/AVS 也较高.
- (3) 对单个金属元素,Ni 产生毒性作用的潜能大,其次是 Cu,而其它三种元素对沉积物中的生物不具有毒性;超标金属元素是否一定具有生物毒性,还必须考虑其他沉积物结合相对金属的结合作用和进行生物毒性实验才能得出定论.

致谢 工作期间得到了中国科学院地理与湖泊研究所太湖湖泊生态系统研究站季江和高光同志的大力帮助,在次深表感谢!

参 考 文 献

- 1 Howard D E, Evans R D. Acid-volatile sulfide in a seasonally anoxic mesotrophic lake: seasonal and spatial changes in sediments AVS. *Environ Toxicol Chem*, 1993, 12: 1051-1057
- 2 Leonard E N, Mattson V R, Benoit Da *et al.* Seasonal variation of acid volatile sulfide concentration in sediment cores

- from three northeastern Minnersoda lakes. *Hydrobiologia*, 1993, **271**:87-95
- 3 方涛,徐小清. 水体沉积物中酸挥发性硫化物的研究进展. *水生生物学报*, 2001, **5**:508-515
 - 4 马德毅,王菊英,闫启仑等. 酸溶硫化物(AVS)对沉积物-孔隙水系统中二假有毒金属化学活动性的影响. *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. *海洋环境科学*, 1999, **18**(3):16-21
 - 6 刘文新,汤鸿霄. 河流沉积物重金属污染质量控制基准的研究. *环境科学学报*, 1999, **19**(2):120-126
 - 9 Anderson S L, Knezovich J P, Jelinski J *et al*, The utility of pore-water toxicity testing for development of site-specific marine sediment quality objectives for metals. Lawrence Berkeley National Laboratory, Division of Energy and Environment. 1995, DE-AC03-76SF00098, Berkeley
 - 10 Yu K C, Tsai L J, Chen S H *et al*. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments, *Wat Res*, 2001, **17**:4086-4094
 - 11 Herliby A T, Mills A L. Sulfide reduction in freshwater sediments receiving acid mine drainage. *Appl Environ Microbiol*, 1985, **49**: 179-186
 - 12 方涛,张晓华,徐小清. 东湖酸挥发性硫化物的季节、深度分布特征研究. *水生生物学报*, 2002, **26**(3):239-245
 - 13 Van Den Berg G A, Gustav Loch J P, Van Der Heijdt *et al*, Vertical distribution of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in a recent sedimentation area of the river Meuse in the Netherlands
 - 14 王海,王春霞,王子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析. *环境化学*, 2002, **21**(5):430-435
 - 15 Lawra A Grabowski, James L J Houpis, William I Woods *et al*, Seasonal bioavailability of sediment-associated heavy metals along the Mississippi river floodplain. *Chemosphere*, 2001, **45**:643-651

Acid Volatile Sulfides and Simmltaneous Extracted Metals in the Surficial Sediments of Wuli Lake, Lake Taihu

LI Jincheng¹, SONG Jinxi^{1,2} & WANG Xiaorong¹

(1. The State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing 210093, P.R. China;

2. Dept. of Environmental Science, Northwest University, Xi'an 710069, P.R. China)

Abstract

Acid volatile sulfides (AVS) in surficial sediments from Wuli lake, Lake Taihu, 2002 are available for binding with divalent cationic metals through the formation of insoluble metal-sulfide complexes, thereby controlling the metal bioavailability and subsequent toxicity to benthic biocommunities. AVS concentrations and simultaneous extracted metals (SEM) values are determined have become the major research topic associated with sediments. The ratio of SEM to AVS is promising to predict metal toxicity. From investigated AVS and SEM during summer and autumn at five locations of Lake Taihu, it was found that SEM-AVS values and AVS concentrations did vary significantly between locations during both seasons. AVS concentrations were greater during summer than spring; SEM concentrations did not significantly vary between seasons at the same location, which resulting in significantly lower SEM-AVS values in summer. SEM-AVS values were greater than one at each location during both seasons illustrated there might exist heavy metals toxicity in Lake Taihu sediments.

Keywords: Acid volatile sulfides; simultaneous extracted metals; sediment; Lake Taihu