

# 水体沉积物中酸可挥发性硫化物(AVS)研究进展

刘景春<sup>1,2</sup>, 严重玲<sup>1\*</sup>, 胡俊<sup>1</sup>

(1. 厦门大学生命科学学院, 厦门 361005; 2. 厦门市农业科学研究所, 厦门 361009)

**摘要:** 水体沉积物中酸可挥发性硫化物(AVS)是总硫含量中活性最高的部分,是沉积物中有毒重金属的重要结合形态,它的含量在很大程度上影响着沉积物重金属的生物有效性,从而作为沉积物中有毒重金属环境污染评价的一个重要指标;就十多年来水体沉积物中酸可挥发性硫化物(AVS)的研究进行了综述。概述了AVS的测定方法及其影响因素;探讨了水体沉积物中AVS含量时空变化的规律;同时就目前“同时可提取重金属”(SEM)与AVS摩尔浓度比值和水体沉积物重金属生物毒性关系的研究进行了概括和分析。

**关键词:** 酸可挥发性硫化物(AVS); 水体沉积物; 同时可提取重金属(SEM)

## A review on the studies of acid-volatile sulfide in aquatic sediments

LIU Jing-Chun<sup>1,2</sup>, YAN Chong-Ling<sup>1\*</sup>, HU Jun<sup>1</sup> (1. School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Xiamen Agriculture Research Institute of Sciences, Xiamen 361009, China). Acta Ecologica Sinica, 2004, 24(4): 812~ 818

**Abstract** In this article, the latest development on the study of acid-volatile sulfide in aquatic sediment is reviewed. Acid-volatile sulfide (AVS) is operationally defined as sulfide in sediment which is soluble in cold acid, and was reported as the most active part of the total sulfur in aquatic sediments and a key partitioning phase controlling the activities of divalent cationic heavy metals in sediment. It has been reported that the measurement procedures of AVS concentration are very important for AVS study, the weight of sample taken for analysis, nitrogen flow rate, acid strength and digestion time could all affected the accuracy of AVS concentration analysis. Some other more convenient measure methods have been proposed, however, owing to different study conditions, there is no standard procedure to determine the concentration of AVS in aquatic sediment. The concentration of AVS in aquatic sediment is related to  $E_h$  (the redox potential) of the sediment, and has spatial and seasonal variations in sediment, therefore, it is very important which stratum of sediment should be selected to measure the AVS concentration and to used to predict the heavy metal pollution of the sediment. AVS had been proposed as the primary normalization phase for the development of sediment quality criteria for certain cationic metals because it could complex some cationic metals and thereby influences the toxicity of these metals to benthic organisms and has the potential to be an indicator of toxicity in both marine and freshwater sediments. Some studies indicated that the ratio of molar concentration between simultaneously extracted metals (SEM) and AVS can provide important insight into the potential bio-availability of toxic divalent heavy metal. Sediments with  $[SEM]/[AVS]$  ratios  $< 1.0$  were proposed to have no heavy metal pollution, and sediments with  $[SEM]/[AVS]$  ratios  $> 1.0$  were thought to be toxic to benthic organisms. However, some other studies reported that the ratios  $> 1.0$  were not enough to indicate the sediment with heavy metals pollution, the other partitioning phases could also play an important role in reducing heavy metal toxicity. Furthermore, different benthic organisms may have different reactions under the same  $[SEM]/[AVS]$  ratio. The difference between the molar concentrations of SEM and AVS ( $[SEM]-[AVS]$ ) should be used instead of  $[SEM]/[AVS]$  ratio as a measure of metals availability for it can provide important insight into the extent of additional available binding capacity, the magnitude by which AVS binding has been exceeded. More

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30170190)

收稿日期: 2003-08-09; 修订日期: 2003-12-10

作者简介: 刘景春(1970~), 男, 陕西人, 博士生, 助理研究员, 主要从事污染生态研究。

\*通讯作者 Author for correspondence. E-mail: ycl@xmu.edu.cn

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 30170190)

Received date: 2003-08-09; Accepted date: 2003-12-10

Biography: LIU Jing-Chun, Ph.D., mainly engaged in the research of pollution ecology.

studies are therefore needed to understand the relations between the ratio of [SEM]/[AVS], heavy metal concentration in interstitial water, heavy metals distribution among different partitioning phases as well as different heavy metal interactions

**Key words:** acid-volatile sulfide(AVS); aquatic sediment; simultaneously extracted metals(SEM)

文章编号: 1000-0933(2004)04-0812-07 中图分类号: X13 文献标识码: A

水体沉积物既是重金属污染物的主要归宿,同时也是潜在的主要重金属污染源之一,是进行重金属污染评价的重要依据<sup>[1]</sup>。最近的研究表明,水体沉积物中的酸可挥发性硫化物(AVS: Acid-Volatile Sulfide)对沉积物中重金属在水体与沉积物间分配行为有决定性影响,制约着沉积物中二价重金属元素的化学活性和生物有效性<sup>[2~7]</sup>。因此,有关AVS的测试方法,AVS在沉积物中含量和分布,AVS含量与沉积物孔隙水中重金属浓度及沉积物中重金属生物有效性关系的研究得到了极大的关注。

AVS是根据“操作过程”定义的几种硫化物的总称,通常是指“沉积物中通过冷酸处理可挥发释放出H<sub>2</sub>S的硫化物”<sup>[6,8,9]</sup>,实测中以S<sup>2-</sup>含量表达。在富含有机物的厌氧还原环境下,沉积物中的有机质在硫还原细菌(sulfate-reducing bacteria)的作用下发生氧化,同时硫酸盐接受电子被还原,含硫有机质的氧化及硫酸盐的还原都可产生硫化氢<sup>[10]</sup>,自然沉积物中含量丰富的铁与沉积物中的S<sup>2-</sup>生成各种硫化铁矿物<sup>[11]</sup>。其稳定状态为:非晶质Fe-马基诺矿(FeS)-硫复铁矿(Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>)-黄铁矿(FeS<sub>2</sub>)<sup>[12]</sup>;其中黄铁矿(FeS<sub>2</sub>)是硫的热力学稳定状态,不溶于冷HCl,因而根据AVS的操作定义,沉积物中AVS应是包括H<sub>2</sub>S、非晶质FeS、马基诺矿、硫复铁矿(Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>)及其它一些重金属与S<sup>2-</sup>生成的硫化物的总称<sup>[10,13]</sup>。

## 1 水体沉积物中AVS测试方法的研究

AVS是根据“操作过程”而定义的一类化合物,因此测试方法的研究对于研究结果就显得十分重要。

### 1.1 样品的采集与保存

AVS是在厌氧条件下存在的一类还原性物质,沉积物样品接触空气后原有的还原状态会发生改变,S<sup>2-</sup>氧化和H<sub>2</sub>S挥发都会使测定结果偏低<sup>[7,11]</sup>,因此,在取样、样品保存与处理中如何有效减少样品中的S<sup>2-</sup>氧化,对于测量厌氧沉积物中AVS准确含量至关重要<sup>[11]</sup>。由于目前尚没有系统规范的取样方法<sup>[7]</sup>,研究中取样一般根据自身研究条件与研究目的而采取不同方式,目前较常用的取样方法是:柱状取样,密封保存然后在厌氧条件下取出样品<sup>[7,13]</sup>或移去表层(0~2cm)的沉积物取样<sup>[10,11]</sup>。Brenda Lasorsa等<sup>[11]</sup>研究表明:在厌氧(氮气)条件下移出样品,冷藏保存(4℃)或冷冻保存(-20℃)并在样品采集后2周内测定分析是最佳的选择;当取样和样品处理难以达到厌氧条件时,应尽快取样移出并迅速冷冻保存并在2周内测定<sup>[11]</sup>。Boothman等<sup>[14]</sup>研究表明:沉积物样品在非氮气条件下冷冻或冷藏保存不超过10d时,AVS测值与原始样品测值没有显著差别;样品短期暴露在空气中所引起的AVS测值变化只对样品总量较少(<1g)且AVS含量低于1.5μmol/g干重的样品有明显的影响<sup>[14]</sup>。目前研究中较常用的样品贮藏方法是在氮气或普通条件下把样品冷藏(4℃)<sup>[13,16]</sup>、冷冻(<0℃)<sup>[15,17]</sup>或加上覆水<sup>[18]</sup>等条件下保存。

### 1.2 AVS提取

目前AVS的提取通常采用的方法是向沉积物样品中加入一定浓度的冷HCl,使沉积物中的二价硫以H<sub>2</sub>S的形式逸出,同时释放出束缚的重金属,再以一定的方式吸收和测定H<sub>2</sub>S来测定AVS含量。由于研究条件的不同,目前尚没有统一的AVS提取方法,研究中常用的两种提取方法为:“the purge-and-trap method”<sup>[19]</sup>(国内有的称之为:“氮载气冷法酸溶硫化物分析技术”<sup>[21]</sup>)和“the diffusion method”<sup>[20]</sup>,有研究表明:后者是较前者更为有效的研究方法,测试简单快速,AVS测试值较高<sup>[22~24]</sup>。最近,一些新的AVS提取方法被提出,Simpson等研究发现直接用反应指示剂(Clines reagent)与沉积物样品反应进行比色测定,其测定值与用“purge-and-trap”法测定值相近,测试效率显著提高<sup>[25]</sup>。Gonzalez等提出用氧气作为载气的提取方法,回收率在91%以上<sup>[26]</sup>。但这些方法还没有被广泛应用,尚待进一步深入研究。

在AVS的提取过程中,沉积物测试样品量、氮气流速度、反应酸度以及反应时间等会对测试结果产生较大的影响。

**1.2.1 测试样品量** 测试样品量不能太少(1~2g鲜重),以避免样品在称量中的氧化及样品的异质性差异而影响样品的代表性;样品量太多,特别是对于碳酸盐含量较高的样品,会造成过多的酸被中和<sup>[15]</sup>。Griethuysen等研究表明:样品量太少或太多都会造成S<sup>2-</sup>的回收率降低;在利用“the diffusion method”测沉积物AVS含量时,沉积物样品量在5~10g(湿重)较适宜<sup>[24]</sup>。

**1.2.2 酸强度** 酸的强度影响着沉积物酸提取H<sub>2</sub>S的完全性。大多数金属硫化物的溶度积常数都很小,只有酸的强度达到一定值,才能使金属硫化物溶解<sup>[18]</sup>。Cornwell等研究表明<sup>[27]</sup>:1~6mol/L的盐酸能完全溶解非晶质的FeS,但不能溶解FeS<sub>2</sub>。更强的酸处理,则会使FeS<sub>2</sub>和其它一些化合物中的S释放出来<sup>[15]</sup>。虽然对于提取过程中适宜酸度的研究结果并不一致,但大多研究结果<sup>[18,24,28]</sup>表明:1mol/L的反应酸度足以释放沉积物中的S<sup>2-</sup>。Allen等研究后认为:由于CuS的溶度积常数较小,1mol/L的反应酸度不足以把CuS中的S<sup>2-</sup>释放出来,但这不影响SEM与AVS的浓度比,从而不会影响利用AVS对沉积物重金属污染的评价<sup>[15]</sup>。

**1.2.3 氮气流速** N<sub>2</sub>流速对于反应中H<sub>2</sub>S的完全释放和充分吸收是十分重要的,流速过低,会使S<sup>2-</sup>的释放不充分;流速过

高,则影响  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收<sup>[18]</sup>。林玉环等用  $5\text{m l } 100\mu\text{g}/\text{m l}$  的硫化钠标准液测试结果表明:  $100\text{cm}^3/\text{m in}$  为最佳反应氮气流速<sup>[18]</sup>。Allen 等在 AVS 含量为  $3\ 125\mu\text{mol}$  的沉积物样品测试中则发现: 氮气流速为  $20\sim 50\text{cm}^3/\text{m in}$  时,  $\text{S}^{2-}$  的回收率较高<sup>[15]</sup>; 霍文毅等<sup>[28]</sup>得到了与 Allen 相近的结果。

1.2.4 消化时间 消化时间过短,反应不充分,只有部分  $\text{S}^{2-}$  以  $\text{H}_2\text{S}$  形式逸出,  $\text{S}^{2-}$  的回收率低; 消化时间过长,产生的部分  $\text{H}_2\text{S}$  可能被氧化等原因也会使  $\text{S}^{2-}$  回收率降低<sup>[15, 18]</sup>。林玉环等<sup>[18]</sup>、霍文毅等<sup>[28]</sup>利用“氮载气冷法酸溶硫化物分析技术”研究认为,消化  $40\text{m in}$  为最适反应时间。

### 1.3 AVS 浓度的测定

目前采用的 AVS 浓度测定方法有比色法 (colorimetric)、比重法 (gravimetric)、离子选择电极法 (ion-selective electrode)、光致电离检测法 (photoionization detection, PD) 等几种方法<sup>[11]</sup>。比重法常用硝酸银作为  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收剂来沉淀  $\text{S}^{2-}$ <sup>[15, 16, 17]</sup>; 选择电极法选用强碱性硫化物抗氧化缓冲剂 (SAOB), 然后用硫离子选择性电极测定硫浓度<sup>[29]</sup>; 比色法通常用氢氧化钠<sup>[13, 18]</sup> 或醋酸锌<sup>[10, 21]</sup> 作为吸收剂加上对氨基二甲基苯胺溶液, 在  $670\text{nm}$  处比色测定<sup>[30]</sup>。Brenda Lasorsa 等研究认为在几种测试方法中, 仅依测试结果很难区分优劣, 但综合考虑, 比色法较好<sup>[11]</sup>。

综上所述, 虽然目前有关 AVS 的研究已进行了多年, 但关于 AVS 测试分析中的样品保存、AVS 的提取、检测方法等并不统一, 特别是由于样品、试验条件及研究方法的差异性, 关于反应酸度、氮气流速等的最佳范围取值至今尚有较大差异, 从而在一定程度上降低了试验结果的可比性。

## 2 水体沉积物中 AVS 含量变化及其影响因素的研究

AVS 在沉积物中的含量是硫化物的生成及其通过氧化、扩散而消除等作用的综合体现, 沉积物的氧化还原状态、有机物供给、硫酸盐还原等条件的变化都会影响到 AVS 在沉积物中的含量<sup>[10]</sup>。在多种因素的共同影响下, 沉积物中 AVS 含量表现出明显的时空变化, 研究沉积物中 AVS 含量的时空变化及其与影响因素的关系, 对于制定采样规范, 科学评估 AVS 的生态作用具有重要意义。

### 2.1 Eh

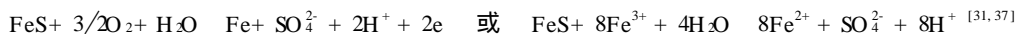
沉积物中 AVS 的产生主要受硫还原细菌的调控, 而硫还原细菌在较低的氧化还原条件下 ( $\text{Eh} < -100\text{mV}$ ) 活性较高<sup>[7]</sup>。众多有关水体沉积物中硫循环的研究结果表明, 在低氧化还原电位条件下, 沉积物中有机质、硫酸盐、氧化铁和二价金属离子在硫化细菌的参与下可发生以下反应:



或



在自然条件下, 生成的单硫铁由于热动力不稳定性, 可再结晶生成  $\text{FeS}_2$ <sup>[34]</sup>,  $\text{FeS}_2$  是沉积物中 S 的主要存在形式<sup>[35]</sup>。但  $\text{FeS}$  向  $\text{FeS}_2$  转变是一个缓慢的过程<sup>[34, 36]</sup>, 因此沉积物中才有较多的  $\text{FeS}$  存在。当沉积物受生物因素干扰或周期性干燥, 其中溶解氧含量增加, 氧化还原电位升高时, 会使沉积物中硫化物氧化, 发生下列反应:



由此可见, AVS 是沉积物硫循环过程中的一个过渡性产物, 氧化还原电位是影响其含量的关键因素。这也为众多研究所证实。Mackey 等在研究红树林沉积物中 AVS 含量中指出, AVS 含量与沉积物水分含量及氧化还原电位有显著相关性; 高含水量、低氧化还原电位的沉积物中 AVS 含量较高<sup>[17]</sup>。贾振邦等通过沉积物充气研究表明: 当沉积物充气后, Eh 值迅速升高, AVS 含量快速下降, 沉积物 pH 值降低<sup>[38]</sup>。

### 2.2 水体沉积物中 AVS 含量的时空变化

2.2.1 季节性变化 有关沉积物 AVS 含量的季节性变化研究表明: 大多水体沉积物中 AVS 含量存在着明显的季节性变化, 夏季较高, 冬季则较低<sup>[7, 39, 40]</sup>; 间隙水中硫酸盐的浓度分布也有类似的特征<sup>[41]</sup>。夏季水温较高, 有机质降解率高, 生成更多的硫化物, 同时加快了溶解氧的消耗, 使水体-沉积物界面为还原型<sup>[40, 42]</sup>; 硫酸盐的还原速率在夏季比冬季至少高一个数量级<sup>[39]</sup>, 从而使 AVS 的含量升高。富营养化型水体, 有机物质的初级生产力在夏季出现高峰, 为沉积物提供了丰富的有机质来源, 也是水体沉积物中 AVS 发生季节性变化的一个重要原因<sup>[40]</sup>。虽然有的研究发现沉积物中 AVS 含量随季节性变化不明显, 但大多归因于其它因素的综合作用, 如上覆水流的流速<sup>[43]</sup>或生物扰动、清淤<sup>[44]</sup>等的影响超过了季节性变化所带来的温度影响。

2.2.2 垂直深度分布变化 大多数研究<sup>[7, 13, 40, 45]</sup>表明: 沉积物不同垂直深度中 AVS 含量不同, 并呈相对有规律的变化。AVS 含量通常在沉积物表层 ( $0\sim 2\text{cm}$ ) 较低, 而在表层以下一定深度内逐渐升高, 在某一深度处 ( $8\sim 20\text{cm}$ ) 达到最大值。在沉积物—水体界面, 由于相对较强的氧化环境, 硫化物还原产生 AVS 较少或 AVS 氧化消耗而使得沉积物表层 ( $0\sim 2\text{cm}$ ) 中 AVS 含量较低<sup>[35]</sup>; 在亚表层处, 氧化还原电位较低<sup>[40]</sup>, 硫酸盐还原细菌活动性增强<sup>[46]</sup>, 硫化物还原强烈, 而 AVS 含量达较高值; 在沉积物

更深层次, 硫酸盐还原细菌活性减弱<sup>[46]</sup>, 同时 AVS 还原为更稳定的  $\text{FeS}_2$ , AVS 含量较低, 而  $\text{FeS}_2$  含量则较高<sup>[35]</sup>。至于为什么 AVS 含量最高值出现在较深层次, 有些研究认为是由于沉积物中某一较深层次中缺乏使  $\text{FeS}$  转变为  $\text{FeS}_2$  的反应物如硫元素、硫化氢、或多硫化物的缘故<sup>[47-50]</sup>。Jeroen 等则认为在沉积速度较快的沿岸沉积物地带, 时间是一个重要影响因素, 由于时间较短使得  $\text{FeS}$  没有完成向  $\text{FeS}_2$  的转变。他们同时认为: 在沿岸沉积物累积较快的点, 在沉积物垂直深度 10~20cm 处存在着一个活性层, 其中有高浓度的活性碳, 因而有着高的硫酸盐还原和 AVS 生成<sup>[35]</sup>。此外, 不同层次沉积物中硫来源不同也可能是影响 AVS 在垂直深度分布变化的一个因素<sup>[13]</sup>。

**2.2.3 水平分布变化** 水体不同部位表层沉积物中 AVS 的含量是水深、硫库及氧化还原电位等因素综合作用的体现<sup>[51]</sup>。Jeroen 等<sup>[35]</sup>通过对不同地点海洋沉积物硫循环的研究表明: 表层沉积物中 AVS 含量较高的点位于近岸地带, 而离岸较远地带的沉积物中则含量较低, 他们认为, 近岸地带有机质沉积较多是造成这种现象的主要原因。Oehm 等等研究指出: 表层沉积物 AVS 含量与湖水深度呈正相关关系; 水深较深的地方, 处于强还原环境, 硫酸盐还原强烈, 比水浅的地方产生更多的 AVS, 同时由于缺少主动流动, 阻止了上下层的流动扩散<sup>[10]</sup>。

### 3 AVS 与沉积物重金属生物有效性的关系及其在重金属污染归一化评价中的研究

Di Toro 等<sup>[2]</sup>、Carlson 等<sup>[52]</sup>分别通过毒性实验研究发现海洋<sup>[2]</sup>和淡水沉积物<sup>[52]</sup>中 AVS 含量对于 Cd 对底栖生物的毒性有着重要的控制作用; 当  $[\text{SEM}-\text{Cd}]/[\text{AVS}] < 1$  时(摩尔浓度比), Cd 不会对底栖生物造成毒害。但当  $[\text{SEM}-\text{Cd}]/[\text{AVS}] > 1$  时, 会发生明显的致死作用。Ankley 等进一步研究表明: Cd、Ni 两种重金属的生物有效性也可以通过 SEM 和 AVS 的摩尔浓度比来预测<sup>[5]</sup>。马德毅等<sup>[53]</sup>、陈淑梅等<sup>[54]</sup>的研究表明: 孔隙水中重金属离子浓度在  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] = 1$  前后出现拐点, 在拐点之后, 孔隙水中重金属浓度显著上升, AVS 中的  $\text{S}^{2-}$  是沉积物中有毒重金属的优先结合配体。王菊英等研究<sup>[21]</sup>表明: 底栖生物 (*Grandidierella japonica*) 对沉积物中 Cd 的毒性响应与孔隙水中 Cd 的浓度直接相关; 当  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 1$  时, 孔隙水中  $\text{Cd}^{2+}$  浓度较低, 底栖生物没有表现出急性毒性响应,  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$  时孔隙水中  $\text{Cd}^{2+}$  离子浓度较高, 底栖生物表现出明显的毒性响应;  $[\text{SEM}-\text{Cd}]/[\text{AVS}] = 1$  是生物表现出毒性响应的临界点。梁涛等研究指出当  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 1$  时, 沉积物孔隙水中重金属的含量非常低, 不会对生物造成毒害, 沉积物孔隙水中硫化物和非离子氨可能是引起孔隙水毒性的最主要因素<sup>[55]</sup>。

在众多有关沉积物中重金属生物有效性与沉积物 AVS 含量研究的基础上, 一些学者<sup>[3,52]</sup>逐步提出了用 AVS 归一化方法进行水体沉积物中重金属污染的化学活性评价的设想, 他们认为由于 AVS 对沉积物中二价重金属离子 (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) 有着强烈的结合作用, 二价重金属离子在沉积物中可以通过:  $\text{M}e^{2+} + \text{FeS} = \text{MeS} + \text{Fe}^{2+}$  的方式从硫化铁复合物中取代  $\text{Fe}^{2+}$  生成溶解度比硫化铁更低的硫化物, 从而从沉积物间隙水中沉淀移出, 降低沉积物中重金属的移动性和化学活性; 由于上述取代反应中金属离子浓度与  $\text{S}^{2-}$  是按摩尔比 1:1 反应, 因此, 可以用  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  摩尔浓度比来判断和预测沉积物中有毒金属的化学活性。理论上只要  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 1$ , 即说明有过量的 AVS 存在, 此时间隙水中几乎不存在重金属自由离子, 可以认为沉积物中重金属对底栖生物没有毒性。其他一些学者<sup>[21,53,54]</sup>提出以  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] = 1$  作为判断厌氧沉积物中二价有毒重金属是否具有化学活动性的临界点。

但 Ankley 研究发现<sup>[16]</sup>: 当湖水沉积物中  $[\text{SEM}-\text{Cu}]/[\text{AVS}] > 100$  时, 孔隙水中 Cu 浓度较低, 同时也没有对生物 (*Hyalella azteca*) 产生毒害; 当孔隙水中 Cu 浓度极低时, 不论沉积物中重金属总浓度多高或  $[\text{SEM}-\text{Cu}]/[\text{AVS}] > 1$  多少, 都不会对生物造成毒害; 他认为 AVS 不是沉积物中唯一的重金属结合形态, 用孔隙水中重金属浓度来预测重金属毒性更准确些。Pesch 等在研究中也发现<sup>[6]</sup>, 当沉积物中  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$  时, 有些沉积物中的有毒重金属并不对底栖生物造成毒害, 对于这类沉积物, 沉积物孔隙水中重金属浓度单位 (WTUs) 小于 1 (concentration of interstitial water toxic unite,  $LC_{50} = 1$ ) 对于预测有毒重金属毒性更有指导意义。Berry 等研究也表明<sup>[56]</sup>: 沉积物  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1.0$  时, 只有 80% 的沉积物对底栖生物产生毒害 (死亡率  $> 24\%$ ), 当沉积物中 WTUs  $> 0.5$  时, 94.4% 具有生物毒性。Yu 等研究认为<sup>[13]</sup>: 沉积物中的 AVS 优先与 SEM 结合, 但当沉积物中  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$  时, 其他结合态 (有机物、碳酸盐) 与这些重金属离子相结合, 从而降低了孔隙水中的浓度。Hansen 等指出, 对于  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$  并且对底栖生物产生毒害的沉积物, 不应排除是由其它污染物所致可能<sup>[57]</sup>。

从目前的研究来看, 以  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 1$  作为指标体系证明沉积物中有毒重金属不会对底栖生物造成毒害是比较可行的, 但要以  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$  作为沉积物重金属对底栖生物产生毒害的指标体系则显然是不切实际的。

$[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  指示体系是建立在  $\text{S}^{2-}$  与重金属离子化学反应平衡基础之上的一种比例关系, 并不能确切反映孔隙水中游离有毒重金属离子的浓度大小。当  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$  时, 其它的结合形态会降低重金属在孔隙水中的浓度<sup>[13,16,57]</sup>; 同时对于 AVS、SEM 实际含量较低, 但 SEM 含量相对较高的沉积物, 也会产生较大的  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  比值, 从而过高估计潜在的危害。一些学者认为<sup>[6,56,57]</sup>: 以 WTUs 和  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  相结合来衡量沉积物中有毒重金属的生物有效性较准确。Hansen 等认为用  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  能更好地反映可能对生物造成毒害的重金属数量, 对于  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$ , 又不对生物造成毒害的沉积物,  $[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  可以充分反映沉积物其它结合态的作用和大小<sup>[57]</sup>。

不同底栖生物对同一沉积物表现出不同的毒性响应<sup>[57]</sup>。底栖生物的取食方式差异也影响着其对沉积物中重金属的敏感性<sup>[58]</sup>。有的生物具有避毒行为,  $[SEM]/[AVS] > 1$ ,  $W_{TU} > 1$  的沉积物, 不会对其造成毒害<sup>[6]</sup>。不同重金属对同一种生物的致死浓度也不同<sup>[6,56]</sup>。当  $[SEM] > [AVS]$ , 孔隙水中各种重金属浓度大小与其硫化物溶解度一致<sup>[59]</sup>。因此, 不考虑不同底栖生物对重金属的不同忍耐力、不同重金属对生物的致死浓度的差异及沉积物孔隙水中各重金属离子浓度的差异性, 单独以孔隙水中各种重金属的总浓度来衡量对生物的毒性是不确切的。

底栖生物对重金属的吸收、累积是一个复杂的过程, 它既可以从沉积物固相部分也可以从液相部分(孔隙水)中获得重金属, 底栖无脊椎动物主要从孔隙水累积重金属<sup>[60]</sup>,  $[SEM]/[AVS]$  值在一定程度上可以帮助预测孔隙水中游离重金属离子的量进而预测底栖生物对重金属的累积。但另一方面, 不论  $[SEM]$ 、 $[AVS]$  比值如何, 底栖生物对重金属的累积随着与重金属在沉积物中的浓度增加而增加<sup>[61]</sup>。因此, 必需对重金属在各固相间的分配及其在固液相间的分配进行充分研究, 并对底栖生物对重金属的累积方式给予充分考虑。

AVS 与 SEM 在垂直深度的变化是不一致的, SEM 在垂直深度的变化较小, AVS 垂直深度变化相对较大, 在不同深度条件下  $[SEM]/[AVS]$  的值差异较大<sup>[40]</sup>。选择沉积物那一层次的  $[SEM]/[AVS]$  值作为评价依据尚需深入探讨。

#### 4 结语

AVS 的研究是在沉积物硫循环研究的基础上提出并在沉积物有毒重金属污染的研究中得到充分发展的一个较新的研究领域, 目前有关水体沉积物中酸可挥发性硫化物(AVS)的研究在一定程度上为建立可应用的沉积物重金属质量评价基准提供了依据。但目前 AVS 测试方法并不统一, 影响了研究结果的可比性。AVS 存在着明显的时空变化, 并受到水流、生物活动的影响, 不同水体 AVS、SEM 分布规律存在着明显差异, 因此, 确立具有充分可比性的测试分析方法、科学规范沉积物样点和测试层次, 在当前就显得尤为重要。目前有关 AVS 与重金属生物有效性的研究主要是通过单种重金属的加标研究获得, 多种重金属复合污染与 AVS 及生物有效性关系的研究报道还不多见。以  $[SEM]/[AVS]$  作为水体沉积物重金属评价基准的研究结果目前并不一致, 有毒重金属在沉积物各固相间(有机质、碳酸盐、铁锰氧化物、AVS 等)及固、液相间的分配规律尚有待进一步深入研究。不同的底栖生物对沉积物中重金属的累积与毒性响应存在着明显的差异, 如何科学地选择指示生物评估沉积物有毒重金属的危害值得深入探讨。

#### References

- [1] U sero J, Gamero M, Morillo J, *et al*. Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments *Environmental International*, 1998, **24**(4): 487~ 496
- [2] Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J, *et al*. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, **9**: 1487~ 1502
- [3] Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J, *et al*. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**: 96~ 101.
- [4] Ankley G T, Leonard E N and Mattson V R. Prediction of bioaccumulation of metals from contaminated sediments by the oligochaete, *Lumbriculus variegatus* *Water Res.*, 1994, **28**: 1071~ 1076
- [5] Ankley G T, Phipps G L, Leonard E N, *et al*. Acid-volatile sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1991, **10**: 1299~ 1307.
- [6] Pesch C E, Hansen D J, Boothman W S, *et al*. The role of acid-volatile sulfide and interstitial water metal concentrations in determining bioavailability of cadmium and nickel from contaminated sediments to the marine *Polychaete N. eanthes arenaceodentata*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1995, **14**: 129~ 141.
- [7] Howard D E, Evans R D. Acid-volatile sulfide (AVS) in a seasonally anoxic mesotrophic lake: seasonal and spatial changes in sediment AVS. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1993, **12**: 1051~ 1057.
- [8] Herlihy A T, Mills A L. Sulfate reduction in freshwater sediments receiving acid mine drainage *Appl. Environ. Microbiol.*, 1985, **49**: 179~ 186
- [9] Thode-Andersen S, Jorgensen B B. Sulfate reduction and the formation of <sup>35</sup>S-labeled FeS, FeS<sub>2</sub>, and S<sup>0</sup> in coastal marine sediments *Limnol. Oceanogr.*, 1989, **34**: 793~ 806
- [10] Oehm N J, Luben T J, Ostrofsky M L. Spatial distribution of acid volatile sulfur in the sediments of Canadohta Lake PA. *Hydrobiologia*, 1997, **345**: 79~ 85
- [11] Brenda Lasorsa, Atian Casas. A comparison of sample handling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediment *Marine Chemistry*, 1996, **52**: 211~ 220
- [12] Berner R A. Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides *American Journal of Science*, 1967, **265**: 773~ 785.
- [13] Yu K C, Tsa IL J, Chen SH, *et al*. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments *Water Res.*, 2001, **35**(17): 4086~ 4094
- [14] 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, U. S. Environmental Protection Agency, Narragansett, Rhode Island 1992 33
- [15] Allen H E, Fu G, Deng B. Analysis of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediment *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1993, **12**: 1441~ 1453
- [16] Ankley G T. Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: evaluation of the role of acid volatile sulfide *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1993 **12**: 315~ 320
- [17] Mackey A P, Mackay S. Spatial distribution of acid-volatile sulphide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia *Environmental Pollution*, 1996, **93**(2): 205~ 209
- [18] Lin Y H, Guo M X, Zhuang Y. Determination of acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in sediment *Acta Scientiae Circumstantia*, 1997, **17**(3): 353~ 358
- [19] Morse J W, Miller F J, Cornwell J C, et al. The chemistry of hydrogen sulphide and iron sulphide systems in natural waters *Earth Science Review*, 1987. **24**: 1~ 42
- [20] Hsieh Y P, Yang C H. Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulphur species in sediments *Limnology and Oceanography*, 1989, **34**: 1126~ 1130
- [21] Wang J Y, Ma D Y, Yan Q L, et al. The effect of acid volatile sulfide on geochemistry characteristics and toxicity of Cd in marine sediments *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2001, **32**(5): 483~ 488
- [22] Brouwer H, Murphy T P. Diffusion method for the determination of acid-volatile sulphides (AVS) in sediment *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1994, **13**: 1273~ 1275
- [23] Leonard E N, Cotter A M, Ankley G T. Modified diffusion method for analysis of acid volatile sulphides and simultaneously extracted metals in freshwater sediment *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, **15**: 1479~ 1481
- [24] Van Griethuysen C, Gillissen F, Koelmans A A. Measuring acid volatile sulphide in floodplain lake sediments: effect of reaction time, sample size and aeration *Chemosphere*, 2002, **47**: 395~ 400
- [25] Simpson S L. A rapid screening method for acid-volatile sulfide in sediments *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, **12**: 2657~ 2661
- [26] Gonzalez A M. Oxidation chemistry of acid-volatile sulfide during analysis *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, **5**: 980~ 983
- [27] Cornwell J C, Morse J W. The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments *Marine Chemistry*, 1987, **22**: 193~ 206
- [28] Huo W Y, Li Q SH, Ma X N. Study on acid volatile sulfide (AVS) of sediment in mariculture region of Jiaozhou Bay. *Scientia Geographica Sinica*, 2001, **21**(2): 135~ 139
- [29] Jia Z B, Liang T, Lam K CH, et al. The Role of Acid-Volatile Sulfide for Toxicity of Heavy Metals in Sediment of Rivers in Hong Kong *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1998, **34**(2): 379~ 386
- [30] Cline J E. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters *Limnology and Oceanography*, 1969, **14**: 454~ 458
- [31] Malcolm W Clark, McConchie D, Lewis D W, et al. Redox stratification and heavy metal partitioning in a vicennia-dominated mangrove sediments: a geochemical model, *Chemical Geology*, 1998, **149**: 147~ 171
- [32] Berner R A. Sedimentary pyrite formation: an update *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, **48**: 605~ 615
- [33] Manahan S E. *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, Boston, 1990 612
- [34] Berner R A. Sedimentary pyrite formation *American Journal of Science*, 1970, **268**: 1~ 23
- [35] Jeroen W M W ijsman, Jack J M iddelburg, Peter M J Heman, et al. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea *Marine Chemistry*, 2001, **74**: 261~ 278
- [36] M iddelburg J J, Calvert S E, Karlin R E. Organic-rich transitional facies in silled basins: response to sea-level change *Geology*, 1991, **19**: 679~ 682
- [37] Bloomfield C, Coulter J K. Genesis and management of acid sulphate soils *Advances in Agronomy*, 1973, **25**: 265~ 326
- [38] Jia Z B, Lam K CH, Liu F W. Effect of aeration of HongKong sediment on lead binding *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1999, **35**(6): 834~ 841
- [39] 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 *Hydrobiologia*, 1993, **271**: 87~ 95
- [40] Fang T, Zhang X H, Xu X Q. Seasonal and vertical distribution of acid volatile sulphide (AVS) in Lake DongHu sediments *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2002, **26**(3): 239~ 245
- [41] 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 *Estuary*, 1992, **15**: 257~ 269
- [42] Herlihy A T, Mills A L. Sulfate reduction in freshwater sediments receiving acid mine drainage *Appl Environ Microbiol*, 1985, **49**: 179~ 186
- [43] Van den Hoop M A G T, Den Hollander H A, Kerdijk H N. Spatial and seasonal variations of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments *Chemosphere*, 1997, **35**: 2307~ 2316
- [44] Ankley G T, Liber K, et al. A field investigation of the relationship between zinc and acid volatile sulfide concentration in freshwater

- sediments *J. Aquat. Ecosyst. Health*, 1996, **5**(4): 255~ 264
- [45] Van den Berg G A, Loch J P G, Van der Heijdt L M, *et al*. Vertical distribution of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in a recent sedimentation area of the river Meuse in the Netherlands *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, **17**: 758~ 763
- [46] Nedwell D D, Abram J W. Bacterial sulfate reduction in relation to sulfur geochemistry in two contrasting areas of salt marsh sediment *Estuarine Coastal Marine Science*, 1978, **6**: 341~ 351.
- [47] Boesen C, Postma D. Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic *American Journal of Science*, 1988, **288**: 575~ 603
- [48] Middelburg J J. Organic carbon, sulphur, and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, **55**: 815~ 828
- [49] Gagnon C, Mucci A, Pelletier E. Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, **59**(13): 2663~ 2675
- [50] Hurtgen M T, Lyons T W, Ingall E D, *et al*. Anomalous enrichments of iron monosulfide in euxinic marine sediments and the role of H<sub>2</sub>S in iron sulfide transformations: examples from Effingham Inlet, Orca Basin and the Black Sea *American Journal of Science*, 1999, **299**: 556~ 588
- [51] Griethuysen C V, Meijboom E W, Koelmans A A. Spatial variation of metals and acid volatile sulfide in flood plain lake sediment *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, **3**: 457~ 465
- [52] Carlson A R, Phipps G L, Mattson V R, *et al*. The role of acid volatile sulfide in determining cadmium bioavailability and toxicity in freshwater sediments *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1991, **10**: 1309~ 1319
- [53] Ma D Y, Wang J Y, Yan Q L, *et al*. The effects on chemical activity of divalent toxic metal in sediment-pore water of acid-volatile sulfide (AVS). *Acta Oceanologica Sinica*, 1997, **19**(5): 83~ 90
- [54] Chen S M, Wang J Y, Ma D Y, *et al*. Relationship between acid-volatile sulfide and chemical activity of heavy metals in sediment *Marine Environmental Science*, 1999, **18**(3): 16~ 21
- [55] Liang T, Tao S, Jia Z B, *et al*. Studies on toxicity characteristic and factors in sediment and pore water of rivers in HongKong. *Acta Scientiae Circumstantia*, 2001, **21**(5): 557~ 562
- [56] Berry W J, Hansen D J, Mahony J D, *et al*. Predicting the toxicity of metal-spiked sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalizations *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, **15**: 2067~ 2079
- [57] Hansen D J, Berry W J, Mahony J D, *et al*. Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulfide normalizations *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, **15**: 2080~ 2094
- [58] Millward R N, Caman K R, Fleeger J W, *et al*. Linking ecological impact to metal concentrations and speciation: a microcosm experiment using a salt marsh meiofaunal community. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, **9**: 2029~ 2037
- [59] Boothman W S, Hansen D J, Berry W J, *et al*. Biological response to variation of acid-volatile sulfides and metals in field-exposed spiked sediments *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, **20**: 264~ 272
- [60] Hare L, Tessier A, Warren L. Cadmium accumulation by invertebrates living at the sediment-water interface *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, **4**: 880~ 889
- [61] Ankley G T. Evaluation of metal/acid-volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macro-invertebrates *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, **15**: 2138~ 2146

#### 参考文献:

- [18] 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. *环境科学学报*, 1997, **17**(3): 353~ 358
- [21] 王菊英, 马德毅, 闫启仑, 等. 海洋沉积物中酸溶硫化物对二价金属镉的地球化学特征及生物毒性的影响. *海洋与湖沼*, 2001, **32**(5): 483~ 488
- [28] 霍文毅, 李全生, 马锡年. 胶州湾养殖海区沉积物中酸可挥发性硫的研究. *地理科学*, 2001, **21**(2): 135~ 139
- [29] 贾振邦, 梁涛, 林健枝, 等. 酸可挥发硫对香港河流沉积物中重金属的毒性作用. *北京大学学报(自然科学版)*, 1998, **34**(2): 379~ 386
- [38] 贾振邦, 林健枝, 吕丰伟. 香港沉积物氧化过程对铅的约束作用. *北京大学学报(自然科学版)*, 1999, **35**(6): 834~ 841
- [40] 方涛, 张晓华, 徐小清. 东湖沉积物中酸可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
- [53] 马德毅, 王菊英, 闫启仑, 等. 酸溶硫化物(AVS)对沉积物-孔隙水系统中二价有毒金属化学活动性的影响. *海洋学报*, 1997, **19**(5): 83~ 90
- [54] 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
- [55] 梁涛, 陶澍, 贾振邦, 等. 香港河流及近海表层沉积物和孔隙水的毒性研究. *环境科学学报*, 2001, **21**(5): 557~ 562