

品清湖沉积物酸可挥发性硫化物 与重金属生物毒效性研究*

孟 妍¹, 尹希杰², 冯 静¹

(1. 国家海洋局 汕尾海洋环境监测中心站, 广东 汕尾 516600; 2. 国家海洋局 第三海洋研究所, 福建 厦门 361000)

摘 要: 测定了广东汕尾品清湖海域 7 个站位表层沉积物样品的酸可挥发性硫化物 (AVS) 和同步浸提重金属 (SEM) 质量摩尔浓度, 对 AVS、SEM 及其比值以及分布进行了分析。结果表明, 该海域表层沉积物 AVS 质量摩尔浓度范围为 $0.315 \sim 1.635 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; SEM 质量摩尔浓度分布范围为 $1.332 \sim 2.424 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过分析, 品清湖表层沉积物中 Cu 和 Pb 的生物有效性较高, 对底栖生物存在潜在的毒性效应, 其它单个重金属不会对底栖生物产生毒性效应。

关键词: 沉积物; 酸可挥发性硫化物; 同步提取重金属

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

文章编号: 1671-6647(2012)01-0119-06

沉积物污染物的毒性在一定程度上取决于污染物的存在形式^[1-3]。由于二价过渡族金属 (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 和 Cd^{2+}) 可取代沉积物中无定形态 FeS 中的 Fe^{2+} 离子而形成更难溶的硫化物沉淀, 当沉积物中酸可挥发性硫化物 (Acid Volatile Sulfide, AVS) 足以固定这些过渡态重金属时, 它们就不会产生生物毒性^[4-5]。研究表明, 主要以 FeS 形式存在的酸可挥发性硫化物是沉积物中重金属活性和毒性的重要控制因素^[6-10]。所以, 酸可挥发性硫化物和同步提取重金属 (SEM) 可作为评价沉积物中重金属迁移性和生物有效性的一个重要指标。

品清湖位于广东省汕尾市区南面, 为我国最大的沿岸潟湖。口门朝西, 潮汐通道向西北向延伸, 通过潮汐通道与红海湾相通。近年来, 品清湖沿岸人工活动增加, 围海养殖密度加大, 越来越多的生活污水和工业废水直接排入其中, 使得品清湖富营养化严重, 成为汕尾赤潮多发海域。我们对品清湖海域沉积物中 AVS 和 SEM 的分布进行研究, 并根据 AVS 和 SEM 的摩尔比值、重金属浓度阈值对重金属的生物毒效性进行了分析, 对评价该区域沉积物中重金属的环境污染和生态损害程度具有一定的指导意义。同时, 对于品清湖的治理, 须统筹考虑沉积物中污染物如重金属的形态与生物有效性问题, 才能作出正确的选择。

1 材料与方 法

1.1 样品采集与处理

2007-07 在汕尾品清湖海域布设 7 个站位 (图 1)。用抓斗式采泥器采集表层沉积物, 取抓斗中部样品, 装入广口玻璃瓶中, 上部采用上覆水覆盖, 在 $-4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保存待测。为了不影响 AVS 的测定, 所有实验均在采样后 5 d 内完成。

* 收稿日期: 2010-10-08

资助项目: 国家海洋局南海分局海洋科学技术局长基金——品清湖沉积物有机碳、酸可挥发性硫化物与重金属生物毒效性研究 (1265)

作者简介: 孟 妍 (1980-), 女, 山东诸城人, 工程师, 硕士, 主要从事海洋环境监测与预报方面研究。E-mail: mengyan1225@163.com

(陈 靖 编辑)

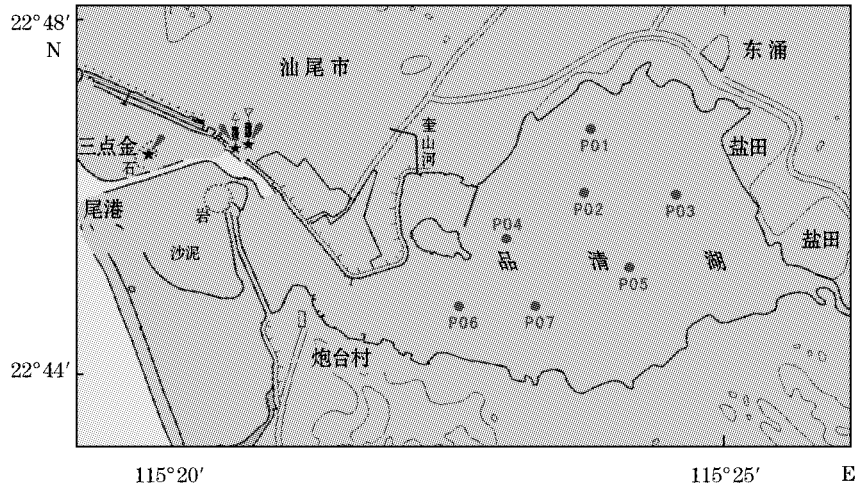


图 1 采样站位示意图

Fig. 1 Location of sampling stations

1.2 样品分析测定

1.2.1 AVS 的测定

采用并联氮载气冷法酸溶硫化物分析技术测定沉积物中的 AVS,并同步分离提取测定重金属。AVS 测定装置采用反应—吸收瓶方式,在控制好氮气流量和充气驱除完氧气的环境下,称取 2~5 g 湿沉积物置于 H_2S 反应瓶中,在室温条件下加入 30 mL 去氧的浓度为 1 mol/L 的 HCl 溶液,磁力搅拌,反应时间为 45 min,所生成的 H_2S 随高纯氮载气转移到 30 mL 硫化氢固定溶液(0.05 mol/L 醋酸锌和 0.05 mol/L 氢氧化铵溶液)中,然后用碘量滴定法测定其中的硫化物含量。AVS 的浓度以样品总干重的质量摩尔浓度 ($\mu\text{mol/g}$)表示。用已知浓度的硫化钠溶液做回收试验, H_2S 的回收率为 90%~110%。

1.2.2 SEM 的测定

将测定硫化物含量反应器里的颗粒悬浮液过滤 30 min,取出上清液,并加 1 mL(1:1)盐酸清洗后离心,再取上清液,用二次蒸馏水清洗 2 遍离心。将离心得到的溶液转入 25 mL 容量瓶,加水至标线(同时做空白),用原子吸收分光光度法测定 Cu, Pb, Zn 和 Cd 的质量摩尔浓度,计算 SEM(以上 4 种重金属质量摩尔浓度之和)。

1.2.3 样品干重(W)的测定

反应瓶和离心管在用前均已称重(记为 W_1),用后连同内部的沉积物样品放入烘箱中烘干、称重(记为 W_2),样品干重 $W = W_1 - W_2$ 。

2 结果与讨论

2.1 试验测定结果

通过实验测得 AVS 和 Cu, Pb, Zn, Cd 四种重金属质量摩尔浓度,并由此得到沉积物中 SEM 质量摩尔浓度和 AVS、SEM 的比值(表 1)。

表 1 品清湖表层沉积物中 AVS 和 SEM 分析结果

Table 1 Results from the analyses of AVS and SEM in the surface sediments of the Pinqing Lake

站 位	b_{AVS} / $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	b_{Cu} / $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	b_{Pb} / $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	b_{Cr} / $10^{-3} \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	b_{Zn} / $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	b_{SEM} / $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	AVS/SEM
P01	0.368	0.926	0.186	0.625	1.311	2.424	0.152
P02	0.315	0.410	0.158	1.071	1.247	1.816	0.173
P03	0.468	0.264	0.161	0.625	1.088	1.514	0.309
P04	1.565	0.215	0.136	0.625	0.980	1.332	1.175
P05	0.394	0.308	0.177	0.625	1.223	1.709	0.231
P06	1.635	0.248	0.120	0.804	0.966	1.334	1.226
P07	1.385	0.313	0.169	0.625	1.268	1.750	0.792
平均值	0.876	0.383	0.158	0.714	1.155	1.697	0.580
变异系数	70.4	64.6	14.6	23.9	12.3	22.1	82.1

2.2 沉积物中 AVS 分布

品清湖表层沉积物中 AVS 的质量摩尔浓度测定结果表明,7 个站位表层沉积物 AVS 的范围为 $0.315 \sim 1.635 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干重计),平均值为 $0.876 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,变异系数为 70.4%。从表 1 和图 2 可以看出,根据 AVS 含量的高低可将采样区域分为 2 个区域,第一区域为 AVS 高值区域,采样站位为 P04,P06 和 P07;第二区域为 AVS 低值区域,采样站位为 P01,P02,P03 和 P05。由图可知,高值区域主要集中在品清湖西部,造成这一现象的原因可能是奎山河排污口向品清湖排入生活污水所致,使得有机质质量摩尔浓度升高,溶解氧降低,使得 AVS 质量摩尔浓度升高。

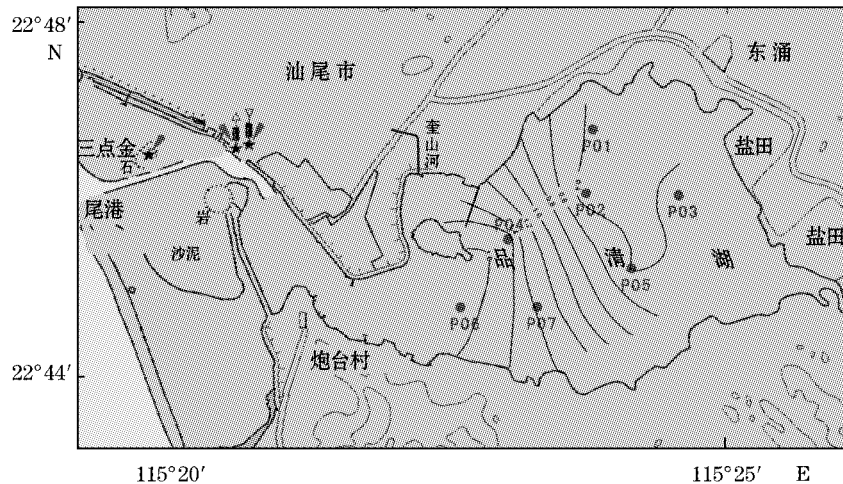


图 2 品清湖表层沉积物 AVS 分布

Fig. 2 Distribution of AVS in the surface sediments of the Pinqing Lake

2.3 沉积物中重金属含量和 SEM 的分布

品清湖海域沉积物中 SEM(Cu,Pb,Zn 和 Cd)的质量摩尔浓度测定结果表明,7 个站位表层沉积物 SEM 的质量摩尔浓度分布范围为 $1.332 \sim 2.424 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干重计),平均值为 $1.697 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,变异系数为 22.1%。沉积物中 Cu,Pb,Zn 和 Cd 的平均质量摩尔浓度大小次序为 $Zn > Cu > Pb > Cd$;就变异系数而言, $Cu > Cd > Pb > Zn$,即铜的质量摩尔浓度差异较大,其次是镉和铅,锌的变异系数最小。

Zn 的质量摩尔浓度在所有站位都超过 SEM 质量摩尔浓度的 50%，它控制着 SEM 的分布。由表 2 可知，中国沿海沉积物中 Zn 的背景值为 $1.26 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，Pb 的背景值为 $0.12 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，Cu 的背景值为 $0.47 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，Cd 的背景值为 $0.004 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此，这种现象可能是品清湖沉积物中不同元素的背景值的差异引起的。

为了探索品清湖海域沉积物 SEM 重金属分布的因素，利用统计软件对沉积物中 SEM 的质量摩尔浓度进行主成分分析(PCA)。重金属元素变量在两个主成分上的因子载荷如图 3 所示。由图 3 可知，第一主成分在总变量中的贡献率为 62.0%，第二主成分在总变量中的贡献率为 26.2%，这说明这 2 个主成分基本可以替代 SEM 中 4 种重金属元素变量。SEM 中重金属元素 Cu、Pb 和 Zn 三个变量在第一主成分上表现出较高的正载荷，可能是活泼化学形态所造成，即周边生活及工业污水的排入，而在第二主成分上，Cd 表现出较高的正载荷，即可能由早期某些污染源排放，经沉积物的岩化使 Cd 变得稳定造成的。

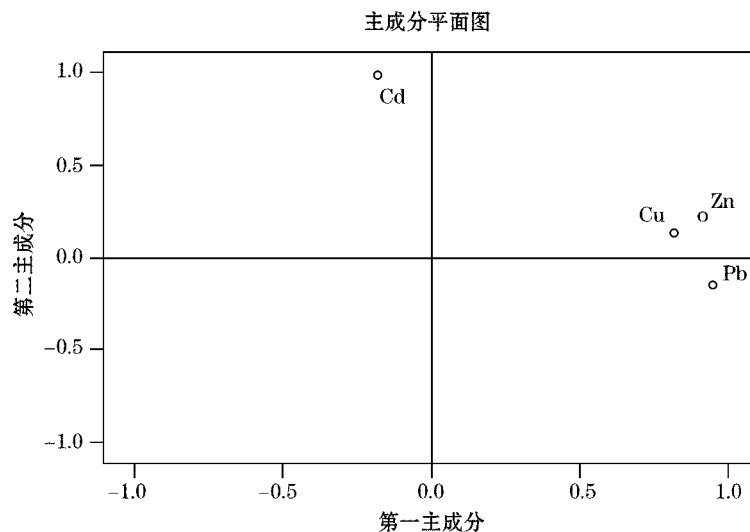


图 3 SEM 中 4 种重金属的主成分分析

Fig. 3 Principal Component Analysis of 4 heavy metals in SEM

2.4 SEM/AVS 与重金属的生物毒性

AVS 在沉积物中主要以固相 FeS 形式存在，当 FeS 同离子态二价重金属并存时，二价重金属离子可能是在 FeS 上发生强烈吸附等过程，而影响其生物有效性。Di Toro^[11-12] 和 Ankley^[13-14] 提出用 AVS 和 SEM 之比来预测沉积物中重金属的生物有效性；AVS/SEM > 1 时，AVS 足以固定大部分同步提取的重金属，沉积物的生物有效性不显著；而当 AVS/SEM < 1 时，沉积物则有显著的生物有效性。

根据测试结果，P04 和 P06 站位 AVS/SEM > 1 (表 1)，表层沉积物中 AVS 含量足以与重金属离子形成难溶硫化物沉淀，从而降低了其迁移性并使其失去生物有效性，几乎不会对底栖生物产生毒性效应。而其余 5 个调查站位，其表层沉积物中 AVS/SEM < 1，说明重金属只有一部分 S²⁻ 结合形成金属硫化物，还有部分重金属以游离态的形式存在，其生物有效性高，具有显著的毒性效应。所有调查站位均未出现 AVS/SEM = 1 的情况。

为了进一步了解重金属是否具有生物毒性，应用生物效应数据库法确定沉积物中引起生物毒性与其它负面生物效应的重金属浓度阈值，即确定产生毒效应的重金属浓度阈值(Threshold Effect Level, TEL)和可能产生毒效应的浓度阈值(Probable Effect Level, PEL)，其中 TEL 和 PEL 均指水体沉积物中某种重金属的浓度。如果沉积物中某一重金属浓度低于其 TEL 值，意味着负面生物效应几乎不会发生；高于其 PEL 值，意味着负面生物效应经常发生；如介于两者之间，则意味着负面生物效应偶尔发生^[15]。将 7 个站位表层

沉积物中的 Cu, Pb, Zn 和 Cd 与海洋沉积物中产生生物毒性效应的阈值^[16]以及其在中国沿海沉积物的背景值^[17](表 2)进行了对比。可以看出,所有站位表层沉积物中 Zn 和 Cd 质量摩尔浓度均没有超过 TEL,对底栖生物不具有毒性效应;而有 4 个站位(分别为 P01, P02, P05 和 P07)表层沉积物中的 Cu 的质量摩尔浓度超过 TEL 值,但都低于 PEL 值;有 5 个站位(分别为 P01, P02, P03, P05 和 P07)表层沉积物的 Pb 的质量摩尔浓度超过 TEL 值,但都低于 PEL 值。同时考虑到 P01, P02, P03, P05 和 P07 站位表层沉积物中 AVS 含量极低,不能有效的与重金属结合形成难溶物,因此 P01, P02, P05 和 P07 站位表层沉积物中的 Cu 生物有效性较高, P01, P02, P03, P05 和 P07 站位表层沉积物中的 Pb 生物有效性较高,存在对底栖生物产生毒性效应的潜力,其它单个重金属几乎不会对底栖生物产生毒性效应。

表 2 海洋沉积物中重金属对底栖生物产生毒性效应的阈值
和中国沿海沉积物中重金属背景值($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 2 Thresholds of toxic effect of heavy metals on benthic organisms in the marine sediments and background values of heavy metals in the coastal sediments of China($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)

重金属阈值或背景值	Pb	Cu	Zn	Cd
TEL	0.146	0.294	1.896	0.006
PEL	0.541	1.703	4.144	0.037
中国沿海沉积物背景值	0.12	0.47	1.26	0.004

3 结 论

1)对 AVS 的分析表明,品清湖表层沉积物中 AVS 的质量摩尔浓度较低,分布呈现出从东北向西南逐渐升高的趋势,高值区域主要集中在品清湖西部。造成这一现象的原因可能是奎山河排污口向品清湖排入生活污水所致,使得有机质升高,溶解氧降低,使得 AVS 质量摩尔浓度升高。

2)对 SEM 的分析表明,Zn 的含量在所有站位都超过 SEM 总量的 50%,它控制着 SEM 的分布模式。这种现象可能是沉积物中不同元素的自然背景值的差异引起的。

3)通过对沉积物中的 SEM/AVS 摩尔比值和单个重金属生物毒性效应的分析表明,品清湖内表层沉积物中 Cu 和 Pb 的生物有效性较高,对底栖生物存在潜在的毒性效应,其它单个重金属不会对底栖生物产生毒性效应。

参考文献 (References):

- [1] CONNELL D W, BOWMAN M, HAWKER D W. Bioconcentration of chlorinated hydrocarbons from sediment by oligochaetes[J]. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 1988, 16(3): 293-302.
- [2] LUOMA S N. Can we determine the biological availability of sediment bound trace elements [J]. *Hydrobiologia*, 1989, 176/177(1): 379-396.
- [3] SWARTZ R C, KEMP P F, SCHULTS D W, et al. Effects of mixtrures of sediment contaminant on the marine in faunal amphipod, *Rhepoxyniusabronius* [J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1988, 7(12): 1013-1020.
- [4] ALLEN H E, FU G, DENG B. Analysis of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for estimation of potential toxicity in aquatic sediments [J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1993, 12(8): 1441-1453.
- [5] 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.
- [6] COOPER D C, MORSE J W. Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(8): 1076-1078.
- [7] 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 [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26(1): 96-101.

- [8] LEE J S, LEE B G, LUOMA S N, et al. Influence of acid volatile sulfides and metal concentrations on metal partitioning in contaminated sediments [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34(21): 4511-4516.
- [9] MACHADO M, CARVALHO M F, SANTELLI R E, et al. Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in Southeast Brazil [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 49(1-2): 89-92.
- [10] TEASDALE P R, APTE S C, FORD P W, et al. Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie harbour, Western Tasmania [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2003, 57(3): 475-487.
- [11] DI TORO D M, MAHONY J D, HANSEN D J, et al. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, 26(1): 1487-1502.
- [12] DI TORO D M, MAHONY J D, HANSEN D J. Acid volatile sulphide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26(1): 96-101.
- [13] ANKLEY G T, MATTSON V R, LEONARD E N. Acid volatile sulphide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments [J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1991, 10(10): 1299-1307.
- [14] ANKLEY G T. Evaluation of metal/ acid volatile sulphide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15(12): 2138-2146.
- [15] GRABOWSKI L A, HOUPIS J L J, WOODS W I, et al. Seasonal bioavailability of sediment associated heavy metals along the Mississippi river floodplain [J]. *Chemosphere*, 2001, 45(4-5): 643 - 651.
- [16] LAWRA A G, JAME L J H, WILLIAM I W, et al. Seasonal bioavailability of sediment-associated heavy metals along the Mississippi river floodplain [J]. *Chemosphere*, 2001, 45(4): 643-651.
- [17] CHEN J S, ZHOU J Y. The study of heavy metals in water environment [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1992: 369-387. 陈静生, 周家义. 中国水环境重金属研究 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 369-387.

Acid Volatile Sulfides and Biototoxicity of Heavy Metals in Sediments From the Pinqing Lake

MENG Yan¹, YIN Xi-jie², FENG Jing¹

((1. *Shanwei Marine Environment Monitoring Center, SOA, Shanwei 516600, China;*

2. Third Institute of Oceanography, SOA, Xiamen 361000, China)

Abstract: Acid volatile sulfides (AVS), simultaneously extracted metals (SEM) and AVS/SEM ratios (molar ratios) in 7 surface sediment samples collected from the Pinqing Lake were determined and their distributions were studied. The results show that the contents of AVS in the surface sediments in the studied area range from 0.315 to 1.635 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ and those of SEM from 1.332 to 2.424 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. The AVS/SEM ratios range from 0.152 to 1.226. It can be inferred from these data that the heavy metals in the surface sediments of the Pinqing Lake may potentially pose toxicity to the aquatic organisms. Besides, Pb and Cu, but not other single heavy metals, in the surface sediments of the Pinqing Lake have high biological effectiveness and may also exert potential toxic effects to the benthic organisms. This study is of important guidance in dredging and remediating the lake.

Key words: sediment; acid volatile sulfide (AVS); simultaneously extracted metal (SEM)

Received: October 8, 2010