

武汉东湖沉积物中重金属生物有效性研究*

郑 利 徐小清 金利娜

(中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

提 要 沉积物中的酸挥发性硫化物 (AVS) 是预测厌氧沉积物中重金属生物有效性的重要参数, SEM/AVS 大于 1 时沉积物中重金属具有潜在生物毒性, 小于 1 时则无生物有效性. 本文研究了东湖三个不同污染负荷的站点的同步提取金属 SEM (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Ag, Cr) 和 SEM/AVS 的深度分布, 研究表明东湖沉积物中主要重金属是 Zn, Cr 和 Cu, 约占 SEM 总量的 90%. I 站、II 站沉积物中 AVS 是重金属生物有效性的主控因子之一, 对重金属的深度分布影响较大, 重金属不具有生物有效性; III 站沉积物中 AVS 对重金属的深度分布影响较小, 重金属具有潜在生物毒性. 相关分析表明, I 站、II 站沉积物中 Cr、Ni、Ag、Cd 与 AVS 在 $P < 0.05$ 有显著性相关, AVS 对这些金属的深度分布具有更强的控制作用; 虽然两站沉积物中 Cr 的含量差别不大, 东湖 I 站沉积物中 Cr/AVS 比值 (0.02) 显著高于 II 站 (0.003), 沉积物中 Cr 与硫化物的结合主要是受还原反应的影响.

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

分类号 X524 P343.3

自从 20 世纪 90 年代以来, 沉积物中的酸挥发性硫化物 (AVS, acid-volatile sulfides) 作为预测厌氧环境中酸可溶态重金属生物有效性的重要参数而受到广泛关注^[1-4]. AVS 作为沉积物质量评价的有效工具, 由此建立重金属沉积物质量评价基准, 已开始应用于美欧等国沉积物中重金属的生态风险评估^[5]. SEM 是指在用 1mol/L 盐酸提取 AVS 过程中同时提取的金属 (Simultaneous extracted metal), [SEM]/[AVS] 可用作预测沉积物中重金属 (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有潜在生物毒性; 而当其小于 1 时, 则无生物有效性. 虽然很多研究报道 SEM/AVS 指标用以预测二价重金属 (Cu, Ni, Pb, Zn, Cd) 的生物有效性^[6], 方涛等也曾对东湖沉积物中这五种重金属的分布进行了研究^[7], 但这并不意味着 AVS 对其它重金属的生物有效性没有影响. 实际上, 只要 AVS 能够与其它重金属 (如 Ag, Co, Cr) 形成难溶的金属硫化物沉淀, 就可以降低其生物有效性^[8]. 由于不同金属硫化物的溶度积的差异, AVS 对不同重金属生物有效性的控制强度有所不同, 并可能对沉积物中重金属的分布具有重要影响.

本文研究了东湖污染状况不同的三个站点沉积物中 SEM (Cu, Ni, Pb, Zn, Cd, Co, Ag, Cr) 以及 SEM/AVS 指标的深度变化特征, 对应用 AVS 预测沉积物中重金属的生物有效性及

* 中国科学院创新项目 (KZCX1-SW-12), 国家科技部和云南省政府招标课题 (DCH-01-001) 联合资助.
2002-5-23 收稿; 2003-04-04 收修改稿. 郑利, 男, 1975 年生, 博士. E-mail: zhenli0083@hotmail.com

其作用机制进行了探讨.

1 材料与方方法

1.1 样品的采集及处理

在东湖富营养化程度不同的三个站点^[9], 用自制的柱状采样器采集 0—40cm 的沉积物样品, 样品采集后装于柱状有机玻璃柱中密封, 并于 4℃ 下保存. 样品的处理及分析在采样后 72h 内进行. 将 2001 年 1 月及 2001 年 7 月的 40cm 柱状沉积物样品每隔 2cm 取柱心沉积物样品, 逐段测定其中的 Cu, Ni, Pb, Zn, Cd, Co, Ag, Cr 的含量. 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.

1.2 SEM 的测定

在测定 AVS 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 0.45 μ m 的滤膜过滤, 所得滤液用 WFX-1B 型火焰原子吸收分光光度计测定 Zn 的含量, 用 PE4100ZL 石墨炉原子吸收分光光度计测定 Cu, Ni, Pb, Cd, Co, Ag, Cr 的含量.

2 结果

2.1 SEM 及 SEM/AVS 比值的深度分布特征

东湖的 I、II 及 III 站一月及七月的沉积物中的 SEM 的深度分布特征如图 1 所示, SEM 为八种金属之和. 三个站点的 SEM 深度分布较为相似, 在表层沉积物中含量较高, 随着深度的加深而逐步下降, 且 7 月份 SEM 的含量高于 1 月份. 东湖沉积物中重金属含量依次为 Zn>Cr>Cu>Co>Ni \approx Pb>>Ag \approx Cd, 其中 Zn, Cr 和 Cu 是主要污染重金属, 约占 SEM 总量的 90%. I 站 SEM 含量较高, 主要是由于 Zn 的含量较高, 其它金属含量三站差别不大.

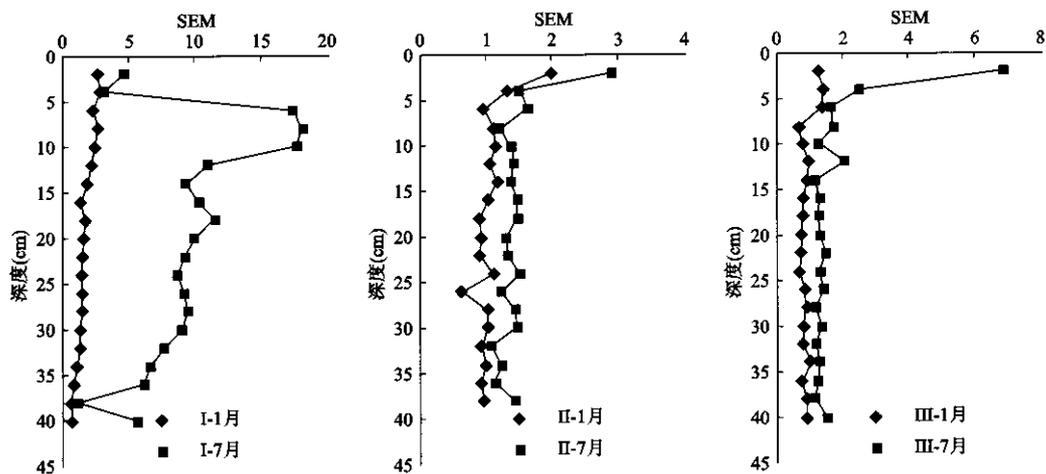


图 1 东湖沉积物中 SEM 深度分布

Fig.1 The vertical distribution of SEM in the sediments of Lake Donghu

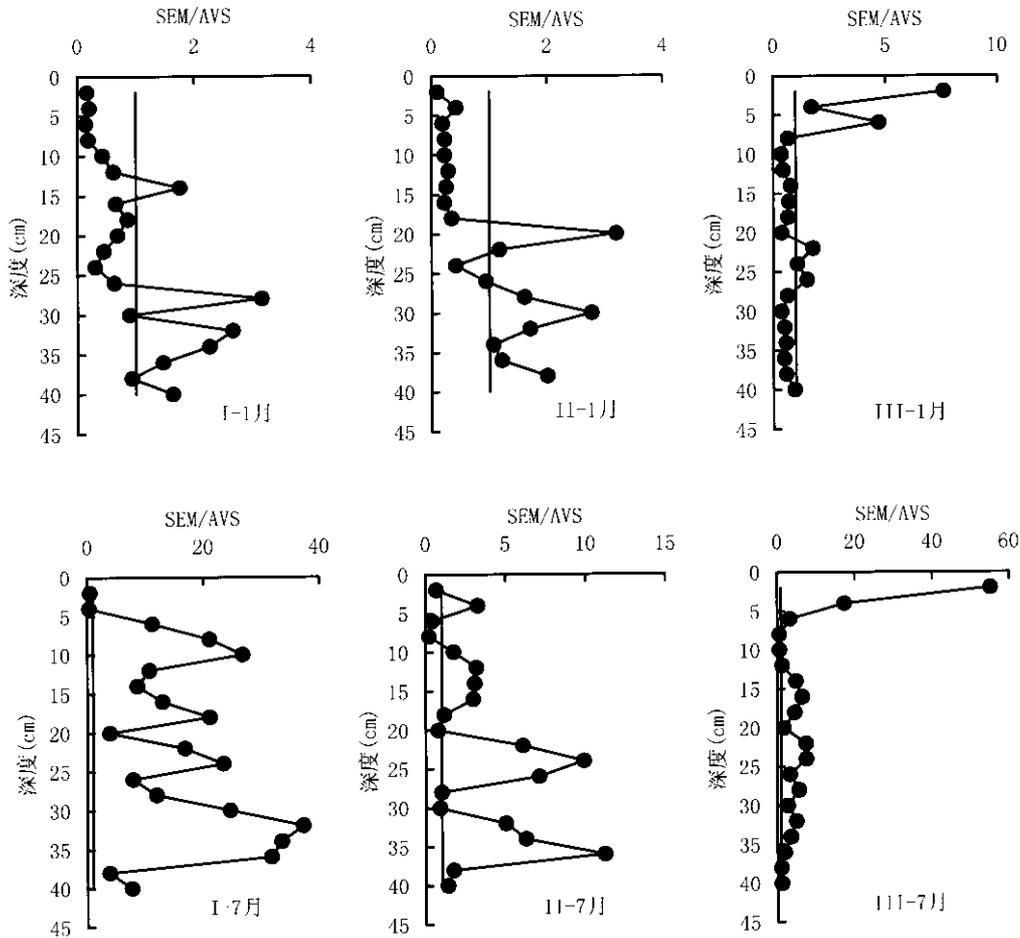


图 2 东湖沉积物中 SEM/AVS 比值深度分布

Fig.2 The vertical distribution of SEM/AVS ratio in the sediments of Lake Donghu

东湖的 I、II 及 III 站沉积物中的 SEM/AVS 比值深度分布如图 2 所示，SEM/AVS 比值随深度变化较大。三个站点的 SEM/AVS 比值深度分布特征比较，I 站与 II 站较为相似，表层沉积物中 SEM/AVS 比值均小于 1，重金属不具有生物有效性，且 1 月份 SEM/AVS 比值小于 1 的深度范围要大于 7 月份的，即沉积物中重金属冬季在较大的深度范围内都不具有生物有效性；III 站则相反，1 月表层沉积物中 SEM/AVS 比值大于 1，7 月沉积物中 SEM/AVS 比值基本上都大于 1，说明 III 站沉积物中重金属具有潜在的生物毒性。

2.2 AVS 和同步提取金属深度分布的相关分析

由表 1 可看出东湖 I 站、II 站沉积物中 AVS 与重金属相关性较大，而 III 站 AVS 与重金属无显著相关性，说明 I、II 站沉积物中 AVS 是重金属的分布的主控因素之一。I 站、II 站沉积物中 Cr、Ni、Ag、Cd 与 AVS 在 $P < 0.05$ 有显著性相关，说明 AVS 对这些重金属分布的影响较大。

表 2 列出了与 AVS 具有显著性相关的四种重金属的线形回归参数，从中可以看出，AVS 中结合的重金属比例 Me/AVS (slope) 依次为 $Cr \approx Ni \gg Ag > Cd$ ，I 站和 II 站基本一致。虽然两站沉积物中 Cr 的含量差别不大，I 站 Cr/AVS 比值远大于 II 站，而其它三种重金属的

Me/AVS 比值两站相差不大, 说明 Cr 与 AVS 的作用机制可能与 Ni, Ag, Cd 不同.

表 1 东湖三站沉积物中同步提取金属与 AVS 的相关系数*

Tab.1 The correlation between SEM and AVS in the sediments of three stations in Donghu Lake

	Zn	Cr	Cu	Ni	Co	Pb	Ag	Cd
AVS-I	-0.1061	0.7129	0.2885	0.5658	-0.1775	0.2403	0.6973	0.5885
AVS-II	0.3111	0.4114	0.0319	0.4330	-0.2082	-0.2196	0.7786	0.4201
AVS-III	-0.2692	-0.0377	-0.0037	0.2065	-0.1978	-0.4115	-0.2883	0.0705

*黑体为 $P < 0.05$ 显著相关 (N=40)

表 2 重金属与 AVS 线性回归参数 (回归方程: 金属=常数+斜率 \times AVS) *

Tab.2 Linear regression coefficients between Metal and AVS for equation Metal= constant +slope \times AVS

站点	金属	含量	斜率	r	p
I	Cr	0.26	0.02	0.7129	0.001
	Ni	0.19	0.01	0.5658	0.001
	Ag	0.004	0.003	0.6973	0.001
	Cd	0.0015	0.0002	0.5886	0.001
II	Cr	0.19	0.003	0.4114	0.009
	Ni	0.11	0.005	0.4330	0.006
	Ag	0.001	0.0005	0.7786	0.001
	Cd	0.0017	0.0001	0.4201	0.008

*黑体为 $P < 0.05$ 显著相关 (N=40) .

3 讨论

在厌氧沉积物中, 硫酸盐 (SO_4^{2-}) 被还原为硫离子 (S^{2-}), 并与 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 反应生成难溶性金属硫化物, 它们包括无定型硫化铁, 马基诺矿 (mackinawite), 磁黄铁矿 (pyrrhotite), 硫铁矿 (troilite), 黄铁矿 (pyrite) 以及硫化锰, 除了黄铁矿 (pyrite) 以外, 其它铁锰硫化物都能溶于酸, 并易被其它重金属替代形成更难溶的金属硫化物^[8]. AVS 是反映固相硫化物的指标, 能够与有毒重金属结合从而降低其生物有效性, 已有大量研究证明 $\text{SEM}/\text{AVS} < 1$ 时, 二价重金属 (如 Cu, Ni, Pb, Zn, Cd) 将不具有生物有效性^[1-6]. 这并不意味着 AVS 对其它重金属的生物有效性没有影响, 实际上, 只要这些金属 (如 Ag, Co, Cr) 能够与 AVS 形成比铁锰硫化物更难溶的金属硫化物沉淀, 就可以降低其生物有效性^[8]. Berry 报道了 AVS 对单价金属 Ag 的生物有效性的影响^[10], Co 和 Cr 虽然缺少其受 AVS 控制的实验证据, 近来也有报道基于 AVS 评价其生物有效性^[11,12]. 方涛曾对 1999 年 6 月东湖沉积物中五种二价金属 20cm 深度的分布进行了研究^[7], I 站 SEM_5 约为 4mmol/kg, II 站和 III 站约为 2mmol/kg, 三站 SEM/AVS 比值基本上都小于 1; 由于本文 SEM 增加了 Ag, Co, Cr 三种金属, 其中 Cr 的含量较高, 所以 SEM 含量较高, 而 III 站 SEM/AVS 比值则大于 1, 导致对 III 站沉积物中重金属有效性的评价不同. 因此在应用 SEM/AVS 指标评价沉积物中重金属生物有效性时, SEM 应包括这些金属, 尤其是沉积物中相对含量较高的金属 (如 Cr), 不

SEM 应包括这些金属, 尤其是沉积物中相对含量较高的金属 (如 Cr), 不仅使应用 SEM/AVS 指标更加准确, 而且拓宽了 AVS 在沉积物重金属质量基准中重金属种类的控制范围.

进入湖水中的痕量重金属主要存在形态为: Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ 和 CrO_4^{2-} . 金属阳离子可直接与沉积物中的铁锰硫化物发生替代反应而生成更稳定的金属硫化物, 而 CrO_4^{2-} 的反应途径则不同, 首先必须还原为 Cr (III), 然后才与硫化物结合^[13]. 近来有报道含蓄地指出 Cr 能够与 AVS 形成难溶性金属硫化物^[11,12], 而 Morse 从动力学角度指出硫化物并不容易与溶解态或固相的 Cr (III) 反应^[13]. 本文的研究结果表明, 虽然两站沉积物中 Cr 的含量差别不大, 东湖 I 站沉积物中 Cr/AVS 比值 (0.02) 显著高于 II 站 (0.003), 但 Ni, Ag, Cd 并没有相似的分布特点, 说明沉积物中 Cr 的反应较其它金属复杂, 不是简单的替代反应; 而东湖 I 站沉积物中 AVS 含量较高, 还原程度更强, 说明沉积物中 Cr 与硫化物的结合更主要是受还原反应途径的影响.

表 3 不同金属硫化物的溶度积 K_{sp} ^[14]

Tab.3 Solubility products (K_{sp}) of various metal sulfides

金属硫化物	MnS	FeS	NiS	ZnS	PbS	CdS	CuS	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$
Log K_{sp}	-13.33	-18.80	-20.97	-24.53	-28.04	-28.85	-35.90	-49.17

如表 3 所示, 铁锰硫化物的溶度积最大, 其它金属硫化物的溶度积都各不相同, 因而受 AVS 控制程度的强弱有差异. 与其它有毒重金属硫化物相比, Ni 和 Zn 的硫化物相对较易“溶解”, 因此当 SEM/AVS>1 或 AVS 因生物扰动而氧化时, Ni 和 Zn 可能具有更高的生物有效性. Ag 和 Cd 能够形成非常难溶的金属硫化物, 而且在沉积物中含量相对较低, 因此只要沉积物中存在 AVS, 尤其是 Ag 将不具有生物有效性, Ag 与 AVS 具有显著相关性 ($r=0.6973$, I 站; $r=0.7786$, II 站), 也证实了 AVS 对 Ag 的深度分布具有更强的影响. AVS 与某些金属 (如 Cu, Co) 没有显著性相关, 可能是由于硫化物中金属硫化矿物 (如 CuS, CoS) 的产生有关, 这些金属硫化矿物不能被 1M HCl 完全溶解^[15].

SEM/AVS 比值是沉积物中 AVS 与重金属分布共同影响的结果, I 站与 II 站较为相似, 表层沉积物中 SEM/AVS 比值均小于 1, 且 1 月份 SEM/AVS 比值小于 1 的深度范围要大于 7 月份的, 说明表层沉积物中的 AVS 还原层控制重金属的生物有效性, 且夏季沉积物易受生物扰动而使重金属具有较高的生物有效性; III 站 1 月和 7 月表层沉积物中 SEM/AVS 比值均大于 1, AVS 含量很低, 重金属与 AVS 无显著性相关, 说明沉积物中 AVS 不是重金属的主控因子, 其它沉积物结合相 (如有机质和碳酸盐) 可能对重金属生物有效性具有一定的影响^[13].

4 结论

对东湖污染负荷不同的三个站点沉积物中 SEM 和 SEM/AVS 深度分布的研究表明, 东湖沉积物中主要重金属是 Zn, Cr 和 Cu, 约占 SEM 总量的 90%. I 站、II 站沉积物中 AVS 是重金属生物有效性的主控因子之一, 重金属不具有生物有效性, III 站沉积物中重金属具有潜在的生物毒性. I 站、II 站沉积物中 Cr、Ni、Ag、Cd 与 AVS 在 $P<0.05$ 有显著性相关, 尤其 Ag 与 AVS 具有显著相关性 ($r=0.6973$, I 站; $r=0.7786$, II 站), AVS 对这些金属的深度分布具有更强的控制作用; I 站沉积物中 Cr/AVS 比值 (0.02) 显著高于 II 站 (0.003), 沉积物中 Cr 与硫化物的结合主要是受还原反应途径的影响.

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 bioavailability in contaminated sediments. *Environ Toxicol Chem*, 1991, 10: 1299—1307
- 2 Ankley G T, Mattson V R, Leonard E N, et al. Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: evaluation of acid volatile sulfide. *Environ Toxicol Chem*, 1993, 12: 315—320
- 3 Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J, et al. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfides. *Environ Toxicol Chem*, 1990, 9: 1487—1502
- 4 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
- 5 Boothman W S and 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, 33p.
- 6 Casas A M and Crecelius E A. Relationship between acid volatile sulfide and the toxicity of zinc, lead and copper in marine sediments. *Environ Toxicol Chem*, 1994, 13: 529—536
- 7 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
- 8 Wang F Y and Chapman P M. Biological implications of sulfide in sediment—a review focusing on sediment toxicity. *Environ Toxicol Chem*, 1999, 11: 2526-2532
- 9 郑 利, 徐小清. 武汉东湖沉积物中酸挥发性硫化物(AVS)的深度分布及其影响因素. *湖泊科学*, 2003, 15(3): 245-251
- 10 Berry W J, Cantwell M G, Edwards P A, Serbst J R, Hansen D J. Predicting toxicity of sediments spiked with silver. *Environ Toxicol Chem*, 1999, 18: 40-48
- 11 Mackay A P, Mackay S. Spatial distribution of acid-volatile sulphide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane River. *Australia Environ Pollut*, 1996, 93:205-209
- 12 Lawra A G, James L J H, William I W, Kevin A J. Seasonal bioavailability of sediment-associated heavy metals along the Mississippi river floodplain. *Chemosphere*, 2001, 45:643-651
- 13 Morse J W, Luther G W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63:3373-3378
- 14 Van den Hoop M A G T, Den Hllander H A and Kerdiijk 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
- 15 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. *Environ Sci Technol*, 1998, 32:1076-1078

The Studies on the Bioavailability of Heavy Metals in the Sediments of Lake Donghu, Wuhan

ZHENG Li , XU Xiaoqing & JIN Lina

(*Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, P.R. China*)

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 bioavailability in the sediments. Toxic effects were found to be absent for SEM/AVS ratios smaller than one, but appeared to be present at SEM/AVS ratios exceeding one. This study investigated the vertical distribution of SEM (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Ag, Cr) and SEM/AVS ratio in the sediments cores of three different polluted stations in Lake Donghu, Wuhan. It was found that the metal concentrations were in the order of $Zn > Cr > Cu > Ni \approx Pb \gg Ag \approx Cd$. Among heavy metals, Zn, Cr and Cu were the dominating species, accounting for nearly 90% of SEM. At Station I and II, AVS was the key factor to control the bioavailability of metals, and SEM/AVS ratios were less than one. Significant linear relationship between AVS and metals at Station I and II confirmed that AVS had a great effect on the vertical distribution of metals. However, at Station III, SEM/AVS ratios were larger than one, and no significant linear relationship between AVS and metals was found. The sediments in Station III have potential metal toxicity. Significant linear relationships were observed between trace metals (Cr, Ni, Ag, Cd) and AVS at Station I and II, indicating that these metals were associated to the AVS phase in the sediments more than other metals. Especially there was a close relationship between SEM-Ag and AVS in the sediments at both stations ($r = 0.6973$, Station I; $r = 0.7786$, Station II). Our results also show that there was a higher SEM-Cr/AVS ratio in the sediment with high AVS (Station I, $r = 0.7129$) than in the sediment with low AVS (Station II, $r = 0.4114$) while SEM-Cr level did not differ significantly in both stations. It seems likely that Cr is strongly influenced by complex redox reaction pathways rather than simple substitution reactions, and tends to be absorbed on, or coprecipitate with iron sulfide phases in an anoxic environment more than a slight anoxic environment.

Keywords: Acid-volatile sulfides (AVS); simultaneous extracted metal (SEM); bioavailability; Vertical distribution; sediments; Lake Donghu, Wuhan