

## 抚仙湖表层沉积物 AVS 与 SEM 分布特征及其生态风险评估\*

李彪<sup>1,2</sup>, 荀凡<sup>1,2</sup>, 陈向超<sup>1,2</sup>, 马书占<sup>1,2</sup>, 王亚蕊<sup>1,2</sup>, 冯慕华<sup>2\*\*</sup>

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

(2: 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 以高原深水抚仙湖为研究对象, 分析了全湖 16 个样点表层沉积物(0~5 cm)的酸可挥发性硫化物(AVS)和同步提取重金属(SEM)的分布特征, 并利用 $\Sigma$ SEM 和 AVS 的物质的量浓度比对全湖重金属潜在生态风险进行了评估。结果表明: AVS 在南北湖区分布存在明显差异, 南部湖区分布均匀, 平均含量仅为  $0.074 \pm 0.043 \mu\text{mol/g}$ , 而北部湖区则由湖岸带向北湖心(N9)呈现出递增趋势, 平均含量高达  $0.317 \pm 0.485 \mu\text{mol/g}$ 。SEM 在南北湖区分布较为集中, 南部湖区主要集中在路居河口(S2), 北部湖区主要分布在老凹地(N5)和东大河河口(N4)。除牛摩河口(S5)、梁王河口(N3)和北湖心(N9)外, 其余所有点位 $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$ , 且南部湖区平均 $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ 值( $3.51 \pm 1.91$ )显著高于北部湖区( $2.19 \pm 2.10$ )。因此抚仙湖全湖尤其是南部湖区重金属生态风险应引起高度重视。

**关键词:** 抚仙湖; 沉积物; 酸可挥发性硫化物; 同步提取重金属; 风险评估

### Distribution characteristic and ecological risk assessment of AVS and SEM in surface sediments of Lake Fuxian

LI Biao<sup>1,2</sup>, XUN Fan<sup>1,2</sup>, CHEN Xiangchao<sup>1,2</sup>, MA Shuzhan<sup>1,2</sup>, WANG Yaru<sup>1,2</sup> & FENG Muhua<sup>2\*\*</sup>

(1: State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R. China)

(2: University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R. China)

**Abstract:** The concentrations of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) were analyzed in 16 surface sediment samples (0–5 cm) from Lake Fuxian. The potential ecological risks of heavy metals were also evaluated by the molar ratio of  $\Sigma$ SEM to AVS. Results show that obvious distinction of AVS distribution are existed in the south and north lake zone. There is uniform distribution in the south lake zone which has an average AVS concentration of  $0.074 \pm 0.043 \mu\text{mol/g}$ . However, the north lake zone displays a increasing trend from the littoral to pelagic area (N9) and has an average AVS concentration as high as  $0.317 \pm 0.485 \mu\text{mol/g}$ . SEM is mainly concentrated at two points, Laoaodi (N5) and Dongda River estuary (N4) in the north lake zone. As for the south lake zone, SEM is mainly concentrated at S2, Lujia River estuary. With the exception of Niumo River estuary (S5), Liangwang River estuary (N3) and N9,  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  of all the remaining sites are higher than 1, and the average  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  in south lake zone ( $3.51 \pm 1.91$ ) significantly exceeds that in north lake zone ( $2.19 \pm 2.10$ ). Therefore, ecological risk in Lake Fuxian especially in south lake zone should be taken seriously.

**Keywords:** Lake Fuxian; sediments; acid volatile sulfide; simultaneously extracted metals; risk assessment

重金属因高毒性、难生物降解、易生物富集和放大等特点, 成为海洋与湖泊生态系统中一类被广泛研究的污染物<sup>[1-3]</sup>。湖泊沉积物既是重金属的汇, 在一定条件下也是重金属的源。其主要通过吸附于胶体或颗粒物, 以河道输入、大气沉降或水土流失等方式进入水体, 经历絮凝沉降、吸附解吸及氧化还原等过程后最终蓄积在沉积物中<sup>[4]</sup>; 同时, 富集在沉积物中的重金属在环境条件(风浪扰动、pH、氧化还原电位、溶解氧、微

\* 国家自然科学基金项目(41471075, 41877482)和江苏省高校水处理技术与材料协同创新中心项目联合资助。2018-04-02 收稿; 2018-05-28 收修改稿。李彪(1994~), 男, 硕士研究生; E-mail: libiao\_chn@163.com。

\*\* 通信作者; E-mail: mhfang@niglas.ac.cn。

生物活性等)发生变化时又可以重新释放到水体中对水生生物产生毒害作用<sup>[5-7]</sup>.因此,沉积物重金属的分析对于衡量湖泊环境的健康状况和生态风险具有重要作用<sup>[8]</sup>.

大量研究表明,重金属的生物可利用性及毒性效应与其形态密切相关,仅进行总量分析不能准确评估其生态风险和潜在危害<sup>[9-10]</sup>.目前国内沉积物重金属污染风险评价所涉及的评价指标主要集中在总量变化及空间分布,用重金属赋存形态作为评价指标的研究所占比例仅为 23.48%<sup>[11]</sup>.综上,分析沉积物重金属不仅要弄清其总量及空间分布异质性,探讨其形态分布,研究具有高化学活性、高生物可利用性的重金属形态具有更为重要的生态和环境意义.

酸可挥发性硫化物(acid volatile sulfide, AVS)是沉积物中可与酸反应并产生硫化氢( $H_2S$ )的硫化物,包括游离态硫化物、非晶质 FeS、马基诺矿、硫富铁矿及其他二价金属硫化物<sup>[12]</sup>,其含量控制着许多重金属离子在沉积物和间隙水两相间的分配,制约着重金属离子的化学活性和生物可利用性<sup>[13]</sup>.提取 AVS 的同时,一部分二价重金属离子(主要指  $Ni^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ )从沉积物释放进入酸中,这类重金属称为同步提取重金属(simultaneously extracted metals, SEM),其往往具有较高的化学活性和生物可利用性. SEM 与 AVS 的物质的量浓度比被许多学者作为沉积物质量评估的重要参考依据: $[\Sigma SEM]/[AVS]>1$  时,没有足量的 AVS 与重金属离子络合,导致重金属离子从沉积物释放到间隙水,进而由于浓度梯度向上覆水扩散对水生生物造成潜在的毒性风险,甚至经食物链放大对人类健康造成危害; $[\Sigma SEM]/[AVS]<1$  时,过量的 AVS 足以将沉积物中重金属离子全部络合,使其难以释放并扩散至上覆水,生态风险较低<sup>[14-15]</sup>.

利用 SEM 与 AVS 物质的量浓度比评估重金属毒性风险的研究主要集中在我国沿海一带和长江中下游地区的浅水湖泊<sup>[16-18]</sup>,而对我国西南地区高原深水湖泊研究较少,且大都只是针对重金属总量进行了调查,缺少对高活性形态重金属的分析.本研究以高原深水抚仙湖为研究对象,通过分析 AVS 和具有高化学活性、高生物可利用性的同步提取重金属 SEM,探讨二者在全湖表层沉积物中的分布特征,并应用  $\Sigma SEM$  和 AVS 的物质的量浓度比来评价抚仙湖沉积物重金属释放及潜在生态风险,旨在为抚仙湖重金属污染控制及湖泊保护工作提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

抚仙湖位于云南省中部,跨澄江、江川、华宁三县,湖泊面积 212  $km^2$ ,最大水深 158.9 m,是我国已知的第二深水湖泊<sup>[19]</sup>,也是国内水质最好的天然湖泊之一和滇中地区经济持续发展的重要资源保障<sup>[20]</sup>,对于当地水源供给和经济发展具有举足轻重的战略意义.1980s 以来,湖泊流域工、农、旅游业的迅速发展,使得大量生活污水和工业废水进入抚仙湖湖区,对入湖水水质造成了巨大威胁.1980—2000 年抚仙湖浮游藻类数量增加了 2.6 倍,1990—2000 年 Chl.a 浓度提高了 3 倍,抚仙湖综合营养状态指数急剧上升<sup>[21]</sup>,有从贫营养向富营养发展的趋势<sup>[22]</sup>.

### 1.2 样品采集

在抚仙湖全湖区选取入湖河口、敞水区及出水口共 16 个样点(图 1),其中 N1~N6、S1、S2 和 S5 为入湖河口,N8、N9、S3、S4、S6 和 S7 为敞水区,N7 为抚仙湖唯一出水口.2016 年 7 月中旬用重力采泥器(内径 11 cm,外径 12 cm,高 50 cm)在每个样点分别采集 5 根

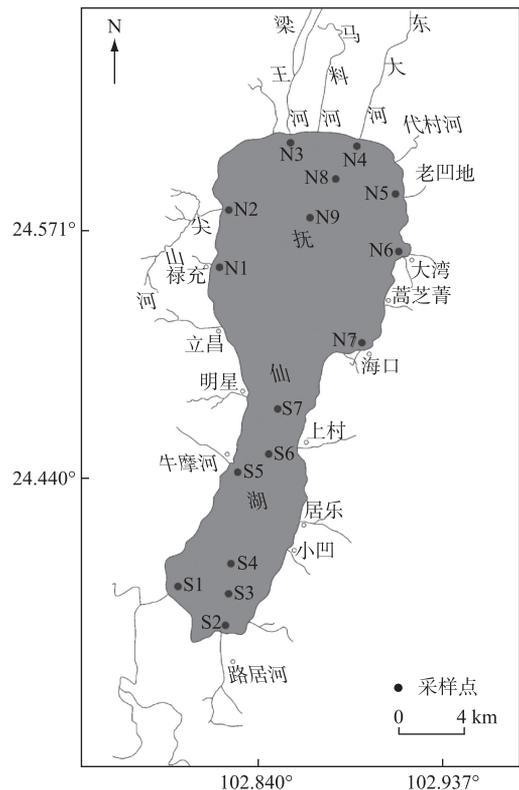


图 1 抚仙湖采样点分布

Fig.1 Distribution of sampling sites in Lake Fuxian

约 30 cm 的界面未受到扰动的沉积物柱,柱样上下分别用橡胶塞密封,沉积物上方保持约 20 cm 上覆水. 所有沉积物柱于 4 h 内带回中国科学院抚仙湖高原深水湖泊研究站. 取 0 ~ 5 cm 表层沉积物样品,重复柱样相同层次的沉积物在氮气保护下充分混匀,立即装入 50 ml 离心管中,压实于氮气保护下, -50℃ 冷冻待分析. 样点布设如图 1 所示.

### 1.3 分析方法

取泥样约 10 g 分为两份,一份冷冻干燥后研磨并过 100 目筛网,加 1 mol/L 盐酸去除无机碳,去离子水洗至中性,低温烘干后测定总有机碳 (TOC) 和总氮 (TN) 含量 (EA 3000 元素分析仪);另一份直接进行粒度分析,粒度分析方法参考文献 [23]:取直径约 1 cm 泥样置于 100 ml 烧杯中,加入 10 ml 10%  $H_2O_2$  去除有机质,5 h 后加入 10 ml 1:5 盐酸去除钙质,再过 5 h 后加入去离子水洗至中性,静置 24 h 加入 0.5% 六偏磷酸钠并超声震荡 15 min,随后通过激光粒度仪 (Mastersize 2000) 进行测定. 根据国际上应用较为广泛的 Udden-Wentworth 粒级标准将沉积物分为黏土 (<4  $\mu\text{m}$ )、粉砂 (4~63  $\mu\text{m}$ ) 和砂 (>63  $\mu\text{m}$ ) 3 个类型,并从仪器自带的分析软件 Mastersize 2000 中导出中值粒径.

沉积物中 AVS 采用“冷扩散法” [24] 提取:称取 5 g 湿沉积物于 500 ml 广口瓶中,再将装有 15 ml 碱性醋酸锌的小试管置于广口瓶内,通  $N_2$  30 s 后拧紧盖子,随后抽真空使广口瓶内形成负压,通过三通阀向瓶内加入 15 ml 6 mol/L 盐酸和 2 ml 1 mol/L 抗坏血酸,室温下反应 4 h 取出小试管采用亚甲基蓝法 [25] 于 665 nm 处测定 AVS 含量 (SHIMADZU UV-2700). 将广口瓶内的泥水混合物于 6000 转/min 条件下离心 10 min,离心并过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜后采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (Prodigy ICP-AES) 测定其中 Ni、Cd、Zn、Cu、Pb 5 种 SEM 含量. 每组 AVS 和 SEM 设置 3 个平行,AVS 和 SEM 含量均用湿重表示,平行样品间的相对偏差均小于 10%.

### 1.4 数据处理与分析

AVS 及 SEM 空间分布图分别通过 ArcGIS 10.2 及 Surfer 11 完成,其中 SEM 分布采用 Kriging 插值法;  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  对表层沉积物生态风险评估采用 Origin 9.0 完成;数据的统计分析通过 SPSS 22 完成;其余均使用 Excel 2007 完成.

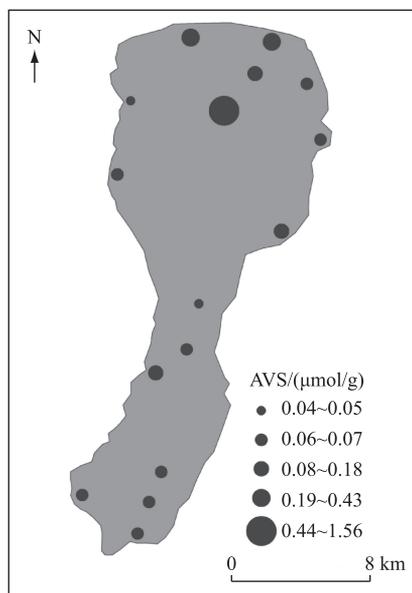


图 2 抚仙湖表层沉积物 AVS 分布特征

Fig.2 Spatial distribution of AVS in surface sediments from Lake Fuxian

## 2 结果与讨论

### 2.1 AVS 分布特征

抚仙湖表层沉积物 AVS 含量范围为 0.04~1.56  $\mu\text{mol/g}$ ,且南北湖区分布存在显著差异 ( $P < 0.01$ ):其中南部湖区 AVS 分布较为均匀,平均含量仅为  $0.074 \pm 0.043 \mu\text{mol/g}$ ;而北部湖区呈现出由入湖河口向北湖心递增的趋势,AVS 平均含量达到  $0.317 \pm 0.485 \mu\text{mol/g}$ ,最高为北湖心 (N9) 的  $1.563 \mu\text{mol/g}$  (图 2). 太湖 [16] 和巢湖 [26] AVS 含量范围分别为 0.32~6.50 和 0.13~16.53  $\mu\text{mol/g}$ ,高于抚仙湖,这可能与较高的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量有关 (其中太湖  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度高达  $96 \text{ mg/L}$  [27],抚仙湖仅  $4.07 \text{ mg/L}$  [28]).

许多研究发现,湖泊沉积物中 AVS 含量与水深呈现显著的正相关关系 [29-31],本研究中 AVS 含量与水深也显著相关 ( $P < 0.05$ ). 这主要是因为抚仙湖北部宽而深 (平均深度 80.2 m),南部相对窄而浅 (平均深度 52.3 m),深水区沉积物受风浪扰动较小,这种特殊的地理环境使得北部湖区更加有利于有机质积累 [32]. 相关分析也表明 TOC 含量和水深存在显著的正相关关系 ( $P < 0.05$ ) (表 1),北部湖区 TOC 含量高达  $33.34 \pm 6.14 \text{ g/kg}$ ,其中北湖心 (N9) TOC 含量达到  $42.87 \text{ g/kg}$ ,为本研究中所有点位最高值,显著高于南部湖区的  $28.32 \pm 5.36 \text{ g/kg}$

( $P < 0.01$ ) (表 2). 有机质积累大量耗氧造成沉积物-水界面缺氧甚至厌氧, 而 AVS 含量在沉积物中的变化趋势可以反映  $\text{SO}_4^{2-}$  在沉积物中的还原程度, 因此北部湖区更有利于  $\text{SO}_4^{2-}$  还原的发生, AVS 含量更高. 粒度分析表明抚仙湖沉积物以粉砂和黏土为主, 中值粒径也基本可以反映沉积物粒度大小, 中值粒径越大, 沉积物颗粒相对越粗, 堆积状态越松弛, 有利于氧气向沉积物扩散; 反之, 中值粒径越小, 沉积物颗粒相对越细, 堆积状态也越紧实, 不利于氧气向沉积物扩散<sup>[33]</sup>. 抚仙湖沉积物中值粒径存在河口粗湖心细、南粗北细的分布特征, 其中路居河口 (S2) 中值粒径达到  $21.08 \mu\text{m}$ , 而北部湖区平均中值粒径仅为  $8.27 \mu\text{m}$ , 不利于氧气向沉积物渗透, 形成相对更加厌氧的环境, 有利于 AVS 的产生. 此外, 由于温跃层的存在, 表层水体溶解氧难以向深水处扩散, 深水处沉积物溶解氧相对较低, 溶氧渗透深度减小,  $\text{SO}_4^{2-}$  还原程度高于浅水处, 产生更高含量的 AVS. 通过溶解氧微电极 (PreSens, Microx TX3) 对 S6、N8 和 N9 3 个点位沉积物溶解氧测定发现 S6 点位的上覆水溶解氧浓度 ( $180 \mu\text{mol/L}$ ) 远高于 N8 点位 ( $110 \mu\text{mol/L}$ ) 和 N9 点位 ( $90 \mu\text{mol/L}$ ) (未发表数据), 也再一次验证了北部湖区更利于硫还原.

表 1 表层沉积物理化参数相关性分析

Tab.1 Correlation analysis between physicochemical parameters in surface sediments

变量	水深	中值粒径	TOC	AVS	$\Sigma \text{SEM}$	$[\Sigma \text{SEM}]/[\text{AVS}]$
水深	1	-0.414	0.561 *	0.609 *	0.105	-0.250
中值粒径		1	-0.334	-0.049	0.286	0.362
TOC			1	0.480	-0.368	-0.378
AVS				1	0.012	-0.489
$\Sigma \text{SEM}$					1	0.598 *
$[\Sigma \text{SEM}]/[\text{AVS}]$						1

\* 表示有显著性差异,  $P < 0.05$ .

表 2 抚仙湖各采样点表层沉积物基本理化指标

Tab.2 Physicochemical parameters of surface sediments at sampling sites from Lake Fuxian

采样点	经度	纬度	水深/ m	中值粒径/ $\mu\text{m}$	不同粒径沉积物质量分数/%			TOC/ (g/kg)	C/N
					<4 $\mu\text{m}$	4~63 $\mu\text{m}$	>63 $\mu\text{m}$		
N1	102.84168°E	24.55471°N	58.9	10.25	31.55	64.26	4.09	37.68	11.21
N2	102.84852°E	24.59138°N	63.4	9.29	30.58	67.92	1.50	39.25	9.91
N3	102.88240°E	24.62972°N	31.5	10.16	31.95	63.99	4.06	35.46	10.88
N4	102.92716°E	24.62541°N	65.0	9.64	28.02	71.16	0.82	23.03	12.65
N5	102.94314°E	24.60016°N	84.7	8.17	29.64	69.95	0.41	32.16	9.54
N6	102.95562°E	24.57108°N	48.7	5.48	42.70	53.13	4.17	28.45	10.66
N7	102.93503°E	24.52090°N	91.6	5.37	42.20	57.79	0.01	28.84	10.92
N8	102.91900°E	24.61900°N	120.0	7.46	35.24	63.46	1.30	32.30	10.84
N9	102.90044°E	24.58611°N	158.0	8.63	32.21	60.50	7.29	42.87	9.42
S1	102.82729°E	24.38162°N	52.4	6.98	37.82	60.28	1.90	26.49	9.39
S2	102.86267°E	24.36338°N	18.2	21.08	20.35	45.57	34.08	21.65	9.29
S3	102.86642°E	24.38837°N	43.7	7.66	33.96	64.89	1.15	24.84	9.70
S4	102.87188°E	24.41585°N	59.9	13.92	25.72	69.45	4.83	26.43	9.11
S5	102.85937°E	24.45514°N	23.0	9.15	30.78	67.63	1.59	28.75	9.04
S6	102.87781°E	24.45201°N	82.5	6.73	35.54	64.22	0.24	38.04	9.30
S7	102.89205°E	24.52579°N	86.6	7.58	33.56	63.00	3.44	32.07	7.09

## 2.2 SEM 分布特征

北部湖区  $\Sigma \text{SEM}$  含量呈现出沿东北湖岸向北湖心递减的趋势 (图 3), 平均值为  $0.2352 \mu\text{mol/g}$ , 其中老凹地 (N5) 和东大河口 (N4) 分别达到  $0.4160$  和  $0.3220 \mu\text{mol/g}$ ; 南部湖区  $\Sigma \text{SEM}$  含量则呈现出沿东南河口区

向南湖心递减的趋势,平均值为  $0.2176 \mu\text{mol/g}$ ,与北部湖区无显著差异 ( $P>0.05$ ),其中路居河口 (S2) 最高,为  $0.3500 \mu\text{mol/g}$ . 5 种不同 SEM 含量空间分布与  $\Sigma\text{SEM}$  十分相似,北部湖区的最高值全部集中在 N5 和 N4 两个点位,并从河口向湖心递减;南部湖区除  $\text{SEM}_{\text{Cd}}$  最大值位于 S6 ( $0.0012 \mu\text{mol/g}$ ) 外,其余 4 种 SEM 的最大值均位于 S2 处. 全湖 5 种不同 SEM 平均值依次为:  $\text{SEM}_{\text{Zn}}>\text{SEM}_{\text{Cu}}>\text{SEM}_{\text{Ni}}>\text{SEM}_{\text{Pb}}>\text{SEM}_{\text{Cd}}$ ,其中  $\text{SEM}_{\text{Zn}}$  的贡献最大,占  $\Sigma\text{SEM}$  的 47.86%.

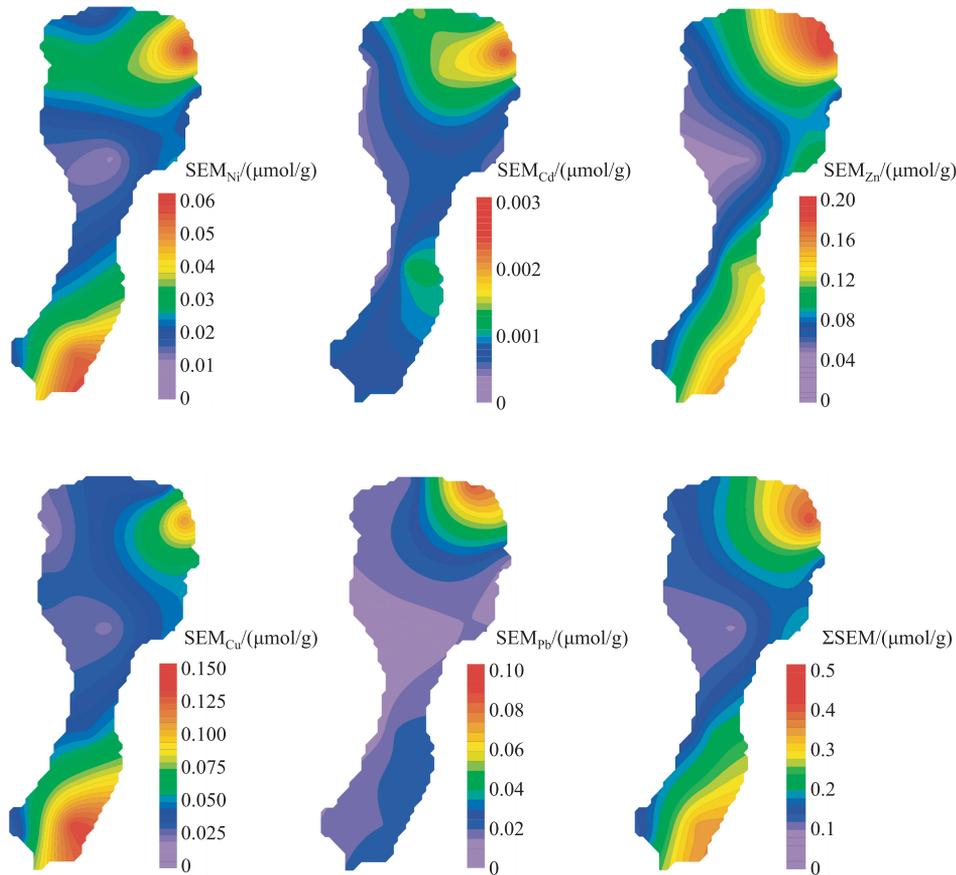


图3 抚仙湖表层沉积物中  $\text{SEM}_{\text{Ni}}$ 、 $\text{SEM}_{\text{Cd}}$ 、 $\text{SEM}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{SEM}_{\text{Cu}}$ 、 $\text{SEM}_{\text{Pb}}$  和  $\Sigma\text{SEM}$  分布特征

Fig.3 Spatial distribution of various types of SEM in surface sediments from Lake Fuxian

本研究 5 种 SEM 和  $\Sigma\text{SEM}$  的空间分布表明抚仙湖重金属污染主要与入湖河流输入有关. 燕婷等<sup>[34]</sup>的研究结果表明:抚仙湖主要重金属污染为 Pb 和 Zn,富集系数分别达到 1.6~4.1 和 1.4~2.6,入湖污染可能与大气沉降和河道输入有关. 王轶虹等<sup>[35]</sup>的研究结果表明:靠近湖岸的南北两端重金属污染相对严重,位于深水区的重金属污染程度较低.本研究的成果与这些研究较为一致.南部湖区路居河流域主要受到农业面源和磷矿污染,高强度的农作、化肥农药的密集使用和磷矿的大量开采<sup>[36]</sup>,使其成为南部湖区 SEM 主要入湖污染源;抚仙湖东北沿岸径流区是抚仙湖流域的磷矿资源主要集中地,自 1984 年以来大规模磷矿露天开采和磷化工开发活动陆续开展,成为当地的支柱产业,创造了较好的经济收益,但同时也造成了严重的生态破坏和流域性环境污染<sup>[37-38]</sup>. 东大河口 (N4) C/N 高达 12.65,也证明了该区域受陆源输入影响较大. 磷矿石在化学组成上往往具有较高含量的 As、Cd、Pb 等重金属元素,这些重金属元素将随着选矿工艺及矿山“三废”进入矿区周围水体并在底泥中富集,进而威胁整个矿区—入湖河流—湖区生态系统<sup>[39]</sup>. 国内外已有很多学者对金属矿山开采、冶炼造成的各江河湖库重金属污染展开了研究<sup>[40-42]</sup>,结果表明矿产资源开发,尤其是在采

矿和冶炼过程中极易造成矿区周围土壤、河流与湖泊重金属污染;老凹地(N5)一带毗邻东大河、代村河流域受到其磷矿开采及化工使用的影响,此外,当地村民在东岸岩石坡地开荒种地、湖岸边建设及维护高尔夫球场,也使得大量松软的富含有机质的表层土壤流失、化肥施用冲刷入湖<sup>[19]</sup>,从而导致入湖河口 SEM 含量升高。

### 2.3 SEM 生态风险评价

本研究采用  $\Sigma$ SEM 和 AVS 的物质的量浓度比作为评估抚仙湖表层沉积物重金属生态风险的依据。当  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$  时,没有足量的 AVS 络合重金属离子,导致重金属离子有更高的风险从沉积物释放到间隙水,进而扩散至上覆水对水生生物的生长、发育和繁殖造成危害。由图 4 可知,全湖  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  范围为 0.15~7.10,除牛摩河口(S5)、北湖心(N9)和梁王河口(N3)外,其余所有点位  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$ ,南部湖区  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  值( $3.51 \pm 1.91$ )显著高于北部湖区( $2.19 \pm 2.10$ ,  $P < 0.05$ )。

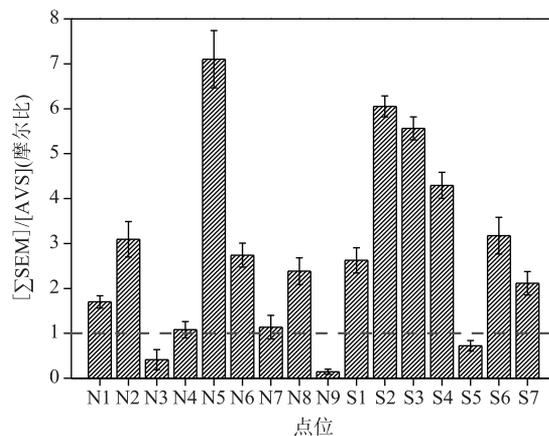


图 4 抚仙湖表层沉积物  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  值

Fig.4  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  in surface sediments from Lake Fuxian

燕婷等<sup>[34]</sup>研究表明,抚仙湖表层沉积物重金属具有中—低程度的潜在生态风险,且生态风险总体由北部湖区向南部湖区降低,这可能与采用重金属总量分析并评估,而不是采用较高生物可利用性的重金属形态判断生态风险有关。王小雷等<sup>[43]</sup>通过放射性核素计年法对抚仙湖重金属污染进行了评估,结果表明:抚仙湖中部和南部沉积物重金属总体处于中等生态风险,而北部沉积物重金属在 1990s 末期由中等上升为较高生态风险。上述研究尽管存在类似的结论,但仅从重金属总量的角度对潜在生态风险进行定量评估可能与实际存在偏差,本研究则通过直接测定具有较高化学活性和生物可利用性的重金属形态  $\Sigma$ SEM,并比较  $\Sigma$ SEM 与 AVS 的相对大小,使结论更具科学性。研究结果表明抚仙湖不仅在北部湖区具有一定的潜在生态风险,南部湖区重金属对水生生物造成的毒性风险同样应引起足够的重视。由于路居河流域磷矿开采和农业面源污染,使得大量重金属进入湖区,导致南部湖区存在甚至比北部湖区更高的生态风险,其中 S2、S3、S4 和 S6 组成的路居断面  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  分别达到了 6.05、5.56、4.29 和 3.18,构成了南部湖区主要的污染断面。尹洪斌等<sup>[16]</sup>对太湖 32 个样点表层沉积物进行了重金属生态风险评估,所有点位  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  介于 0.33~4.47 之间,认为重金属不会对底栖生物产生明显毒性。刘飞等<sup>[44]</sup>对巢湖 9 个样点表层沉积物进行了分析,发现所有点位  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  变化范围为 1.097~2.076,并认为 AVS 对重金属的束缚有重要影响,大部分表层沉积物的重金属生物可利用性较低。本研究通过对抚仙湖 16 个样点表层沉积物进行生态风险评估,发现全湖  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  范围为 0.15~7.10,远高于太湖和巢湖。Burton 等<sup>[45]</sup>进一步将  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  毒性阈值进行了划分,认为  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 2$  时,对底栖大型无脊椎动物会偶尔造成毒性效应,  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 8$  时,则有很高的毒性,按此标准,北部湖区调查的 9 个样点中有 4 个点位  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 2$ ,达到 44.4%,而南部湖区 7 个样点则有 6 个点位  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 2$ ,达到 85.7%,尽管没有  $[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 8$  的点位,但抚仙湖全湖重金属生态风险仍应引起当地政府和环保部门的重点关注和高

度重视.

### 3 结论

抚仙湖北湖区表层沉积物 AVS 分布差异显著,且与水深显著相关,北部湖区由入湖河口向北湖心递增,而南部湖区分布较为均匀;SEM 污染主要与入湖河流输入有关,老凹地湖岸带建设使得表层土壤流失造成的径流污染、东大河流域磷矿开采污染输入及路居河流域农业面源污染输入,使得 SEM 主要集中在(N5)、(N4)和(S2)3个点位.;大多数点位 $[\sum SEM]/[AVS]>1$ ,对水生生物存在潜在毒性风险,抚仙湖全湖尤其是南部湖区重金属生态风险应引起高度重视.

致谢:本文的 SEM 测定工作得到了南京优翔环保科技有限公司高金山的支持与帮助,在此深表谢意!

### 4 参考文献

- [ 1 ] Pan K, Wang WX. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. *Science of the Total Environment*, 2012, **421/422**(3): 3-16.
- [ 2 ] Kumar RN, Solanki R, Kumar JI. Seasonal variation in heavy metal contamination in water and sediments of river Sabarmati and Kharicut canal at Ahmedabad, Gujarat. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2013, **185**(1): 359-368.
- [ 3 ] Zahra A, Hashmi MZ, Malik RN *et al.* Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah-Feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. *Science of the Total Environment*, 2014, **470/471**(2): 925.
- [ 4 ] Feng H, Han X, Zhang W *et al.* A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **49**(11/12): 910-915.
- [ 5 ] Ankley GT, Toro DM, Hansen DJ *et al.* Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 1996, **15**(12): 2056-2066.
- [ 6 ] Mark GC, Robert MB, Kester DR. Release and phase partitioning of metals from anoxic estuarine sediments during periods of simulated resuspension. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(24): 5328-5334.
- [ 7 ] Atkinson CA, Jolley DF, Simpson SL. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere*, 2007, **69**(9): 1428.
- [ 8 ] Fan CX ed. Standard for investigation of lake sediments. Beijing: China Science Press, 2017. [范成新. 湖泊沉积物调查规范. 北京: 科学出版社, 2017.]
- [ 9 ] Kwon YT, Lee CW. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation. *Microchemical Journal*, 2001, **70**(3): 255-264.
- [ 10 ] Akcay H, Oguz A, Karapire C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. *Water Research*, 2003, **37**(4): 813-822.
- [ 11 ] Bi B, Lu SY, Yu YJ *et al.* Research progress on the speciation of heavy metals in lake sediments. *Science & Technology Review*, 2016, **34**(18): 162-169. [毕斌, 卢少勇, 于亚军. 湖泊沉积物重金属赋存形态研究进展. 科技导报, 2016, **34**(18): 162-169.]
- [ 12 ] Howard DE, Evans RD. Acid-volatile sulfide (AVS) in a seasonally anoxic mesotrophic lake: Seasonal and spatial changes in sediment AVS. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2010, **12**(6): 1051-1057.
- [ 13 ] Wolfenden S, Charnock JM, Hilton J *et al.* Sulfide species as a sink for mercury in lake sediments. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(17): 6644-6648.
- [ 14 ] Toro DMD, Mahony JD, Hansen DJ *et al.* Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science & Technology*, 1992, **26**(1): 96-101.
- [ 15 ] Hare L, Carignan R, Huerta-Diaz MA. A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model. *Limnology & Oceanography*, 1994, **39**(7): 1653-1668.
- [ 16 ] Yin HB, Fan CX, Cai YJ. Distribution characteristic and correlation of AVS and SEM in surface sediments of Lake Taihu. *J Lake Sci*, 2008, **20**(5): 585-590. DOI: 10.18307/2008.0506. [尹洪斌, 范成新, 蔡永久. 太湖表层沉积物 AVS 与 SEM 分布特征及相互关系. 湖泊科学, 2008, **20**(5): 585-590.]
- [ 17 ] Sun WW, Wang DQ, Chen ZL *et al.* Contents and spatial distributions of AVS and SEM in Wusong-Liuhe coastal sedi-

- ments in Yangtze Estuary. *Geochimica*, 2009, **38**(2): 140-146. [孙玮玮, 王东启, 陈振楼等. 长江口吴淞-浏河滨岸带沉积物 AVS 和 SEM 含量的空间分布特征. *地球化学*, 2009, **38**(2): 140-146.]
- [18] Nan DQQG, He J, Lv CW *et al.* Distribution of acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals and bioavailability of heavy metals in sediments from Lake Daihai. *Journal of Agro-environment Science*, 2014, **33**(1): 155-161. [楠定其其格, 何江, 吕昌伟等. 岱海沉积物中 AVS-SEM 分布特征及重金属生物有效性研究. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(1): 155-161.]
- [19] Song YY, Feng MH, Su ZG *et al.* Vertical distribution of chemical speciation of phosphorus in sediments from different sources of Lake Fuxian. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(9): 2579-2589. [宋媛媛, 冯慕华, 苏争光等. 抚仙湖不同来源沉积物磷形态垂向分布特征. *环境科学学报*, 2013, **33**(9): 2579-2589.]
- [20] Zeng HA, Wu JL. Recent fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution in the Fuxian Lake. *Quaternary Sciences*, 2007, **27**(1): 128-132. [曾海鳌, 吴敬禄. 近 50 年来抚仙湖重金属污染的沉积记录. *第四纪研究*, 2007, **27**(1): 128-132.]
- [21] Li YX, Liu H, Lu Y *et al.* Preliminary studies on eutrophication in Fuxian Lake. *J Lake Sci*, 2003, **15**(3): 285-288. DOI: 10.18307/2003.0315. [李荫笙, 刘红, 陆娅等. 抚仙湖富营养化初探. *湖泊科学*, 2003, **15**(3): 285-288.]
- [22] Liu G, Liu Z, Li Y *et al.* Effects of fish introduction and eutrophication on the cladoceran community in Lake Fuxian, a deep oligotrophic lake in southwest China. *Journal of Paleolimnology*, 2009, **42**(3): 427-435.
- [23] He HC, Ding HY, Zhang ZK *et al.* Grain-size characteristics and their environmental significance of Hongze Lake sediments. *Scientia Geographica Sinica*, 2005, **25**(5): 590-596. [何华春, 丁海燕, 张振克等. 淮河中下游洪泽湖湖泊沉积物粒度特征及其沉积环境意义. *地理科学*, 2005, **25**(5): 590-596.]
- [24] Hsieh YP, Shieh YN. Analysis of reduced inorganic sulfur by diffusion methods: improved apparatus and evaluation for sulfur isotopic studies. *Chemical Geology*, 1997, **137**(3): 255-261.
- [25] Ulrich GA, Krumholz LR, Suflija JM. A rapid and simple method for estimating sulfate reduction activity and quantifying inorganic sulfides. *Applied & Environmental Microbiology*, 1997, **63**(4): 1627-1630.
- [26] Zhang L. Characteristics on heavy metal pollution in the sediments from Lake Chaohu [Dissertation]. Beijing: Beijing Jiaotong University. [张蕾. 巢湖沉积物重金属污染特征研究[学位论文]. 北京: 北京交通大学, 2009.]
- [27] Chen M. The influences of physical and chemical factors on iron and sulfur biogeochemical cycling in sediments of Lake Taihu [Dissertation]. Nanjing: Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, 2015. [陈默. 不同理化因素对太湖沉积物中铁、硫元素生物地球化学循环的影响[学位论文]. 南京: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 2015.]
- [28] Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences ed. Lake Fuxian. Beijing: Ocean Press, 1990. [中国科学院南京地理与湖泊研究所. 抚仙湖. 北京: 海洋出版社, 1990.]
- [29] Oehm NJ, Luben TJ, Ostrofsky ML. Spatial distribution of acid-volatile sulfur in the sediments of Canadohta Lake, PA. *Hydrobiologia*, 1997, **345**(1): 79-85.
- [30] Griethuysena CV, Meijboom EW, Koelmans AA. Spatial variation of metals and acid volatile sulfide in floodplain lake sediment. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2003, **22**(3): 457.
- [31] Oehm NJ, Luben TJ, Ostrofsky ML. Spatial distribution of acid-volatile sulfur in the sediments of Canadohta Lake, PA. *Hydrobiologia*, 1997, **345**(1): 79-85.
- [32] Chen X, Feng M, Ke F *et al.* Source and biogeochemical distribution of organic matter in surface sediment in the deep oligotrophic Lake Fuxian, China. *Aquatic Geochemistry*, 2018, **24**(1): 55-77.
- [33] Higashino M. Quantifying a significance of sediment particle size to hyporheic sedimentary oxygen demand with a permeable stream bed. *Environmental Fluid Mechanics*, 2013, **13**(3): 227-241.
- [34] Yan T, Liu EF, Zhang EL *et al.* The spatio-temporal variations of heavy metals in the sediment of Lake Fuxian and the contamination assessment. *J Lake Sci*, 2016, **28**(1): 50-58. DOI:10.18307/2016.0106. [燕婷, 刘恩峰, 张恩楼等. 抚仙湖沉积物重金属时空变化与人为污染评价. *湖泊科学*, 2016, **28**(1): 50-58.]
- [35] Wang YH. Temporal and spatial distribution characteristics and heavy metal pollution assessment of modern sedimentation rate in Fuxian Lake [Dissertation]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2010. [王轶虹. 抚仙湖现代沉积速率的时空分布特征及重金属污染评价[学术论文]. 南京: 南京师范大学, 2010.]
- [36] Zhang XM. Distribution characteristics of phosphorus speciation in lake sediments and its sources tracing based on its oxy-

- gen isotopic signature of phosphate[Dissertation]. Nanjing: Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, 2016. [张秀梅. 湖泊沉积物磷形态分布特征及磷来源辨析: 基于磷酸盐氧同位素方法[学位论文]. 南京: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 2016.]
- [37] Feng MH, Li WC, Li HY *et al.* Impact of phosphate industry on agricultural soil and crops in Fuxianhu watershed in Yunnan Province. *Environmental Science & Technology*, 2009, **32**(3): 83-86. [冯慕华, 李文朝, 李海英等. 云南抚仙湖流域磷化工对农田土壤和农作物的影响. 环境科学与技术, 2009, **32**(3): 83-86.]
- [38] Feng MH, Pan JZ, Ke F *et al.* Water pollution of post-mined lands in Lake Fuxian watershed in Yunnan Province. *J Lake Sci*, 2008, **20**(6): 82-88. DOI: 10.18307/2008.0615. [冯慕华, 潘继征, 柯凡等. 云南抚仙湖流域废弃磷矿区水污染现状. 湖泊科学, 2008, **20**(6): 82-88.]
- [39] Li H, Xiao TF, Shuang Y *et al.* Geochemical distribution and environmental quality of cadmium in river sediment around the Jinding Pb-Zn mine area in Yunnan. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2008, **29**(10): 2894-2898. [李航, 肖唐付, 双燕等. 云南金顶铅锌矿区水系沉积物中镉的地球化学分布及其环境质量. 环境科学, 2008, **29**(10): 2894-2898.]
- [40] Macgregor A. Analysis of control methods: mercury and cadmium pollution. *Environmental Health Perspectives*, 1975, **12**(12): 137.
- [41] Ma WC, Van dVH. A risk-assessment model for toxic exposure of small mammalian carnivores to cadmium in contaminated natural environments. *Science of the Total Environment*, 1993, (Suppl2): 1701.
- [42] Smolders AJ, Lock RA, Van dVG *et al.* Effects of mining activities on heavy metal concentrations in water, sediment, and macroinvertebrates in different reaches of the Pilcomayo River, South America. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology* 2003, **44**(3): 314-323.
- [43] Wang XL, Yang H, Gu ZJ *et al.* Vertical distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediment cores of Lake Fuxian. *Earth and Environment*, 2014, **42**(6): 764-772. [王小雷, 杨浩, 顾祝军等. 抚仙湖沉积物重金属垂向分布及潜在生态风险评价. 地球与环境, 2014, **42**(6): 764-772.]
- [44] Liu F, Deng DG, Yang W. Distribution characteristics and bioavailability of heavy metals in surface sediments of Chaohu Lake. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, **26**(5): 149-153. [刘飞, 邓道贵, 杨威. 巢湖表层沉积物重金属的分布特征及生物有效性. 水土保持学报, 2012, **26**(5): 149-153.]
- [45] Burton GA, Green A, Baudo R *et al.* Characterizing sediment acid volatile sulfide concentrations in European streams. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2007, **26**(1): 1-12.