

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*

郑 利 徐小清

(中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

提 要 沉积物中酸挥发性硫化物 (AVS) 是硫化物的生成、氧化和扩散等综合作用的反映, 有机物的供给、硫酸盐的还原等因素都能影响其分布特征. 本文对武汉东湖三个污染程度不同站点的 AVS 深度分布特征进行了研究, 结果表明, AVS 含量在一定深度沉积物中具有最大值, 东湖沉积物中 AVS 的深度分布具有两种不同的模式, I 站和 II 站 AVS 浓度峰在 5cm 左右的表层沉积物中, 且 AVS 还原层深度较狭窄, 而 III 站 AVS 浓度峰处于 10-20cm 深度范围, 沉积物中有机质负荷的差异是导致这种分布特征的重要原因. 沉积物中有机质含量对 AVS 的深度分布具有重要影响, 高有机质负荷导致 AVS 浓度峰向表层迁移, 且 AVS 还原层分布于较狭窄的深度范围. 对方涛等对流-扩散模型的应用表明, 该模型在高有机质负荷沉积物中 (I、II 站) AVS 深度分布的应用较为理想, 然而低有机质负荷沉积物中 (III 站) 不能准确反映 AVS 的深度分布特征, 说明其应用范围具有一定的局限性.

关键词 沉积物 硫化物 分布 有机质 东湖 (武汉)

分类号 P343.3

沉积物中的酸挥发性硫化物 (AVS, acid-volatile sulfides) 是硫化物的生成及其氧化、扩散等综合作用的反映, 有机物的供给、硫酸盐的还原及沉积物的理化性质等诸因素都能影响到 AVS 的含量^[1]. 在有充足硫和碳源的厌氧沉积物中 AVS 通常在某一深度具有最大的浓度峰. Capone 曾报道在高有机碳负荷和低硫酸盐扩散通量的淡水系统中, 硫酸盐的还原将局限在厘米级的深度范围内^[2]. 因而 AVS 的深度分布往往反映了沉积物内生物地球化学活动强度的变化

已有许多文献报道湖泊沉积物中 AVS 的深度分布, 大多数研究者指出表层沉积物中 AVS 含量较低, AVS 浓度峰通常在 10-20cm 深度范围^[3-6]. 方涛等建立了一个 5 参数对流-扩散模型, 描述了沉积物中 AVS 随深度变化的趋势, 并对东湖 20cm 深度沉积物中 AVS 的分布数据进行了拟合, 初步验证了该对流-扩散模型^[7, 8]. 而东湖 III 站的 AVS 分布与 I、II 站差异较大, 我们猜测该模型的应用可能具有局限性, 东湖沉积物中有机质负荷差异可能将导致沉积物中 AVS 具有两种不同的分布特征, 本文即对此设想进行了验证.

* 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.

2002-05-23 收稿; 2003-04-04 收修改稿. 郑利, 男, 1975 年生, 博士. Email: zhenli0083@hotmail.com.

1 材料与方法

1.1 东湖基本特征

东湖是一个典型的富营养化湖泊，位于湖北省武汉市 ($114^{\circ} 23' E$, $30^{\circ} 33' N$)，总面积约 27.9 km^2 。东湖富营养化程度不同的三个站点如图 1 所示，I 站水深约 3m，II 站水深约 4.4m，III 站水深约 3.1m。三个站点中，I 站（水果湖区）靠近城内生活区，外源大量污水排入此湖，三站的污染程度为：I 站 > II 站 > III 站。根据叶绿素 a 的含量，按 OECD 1982 年的标准，东湖 I 站可划分为超富营养型，II 站为富营养型，III 站为中营养型^[9]。

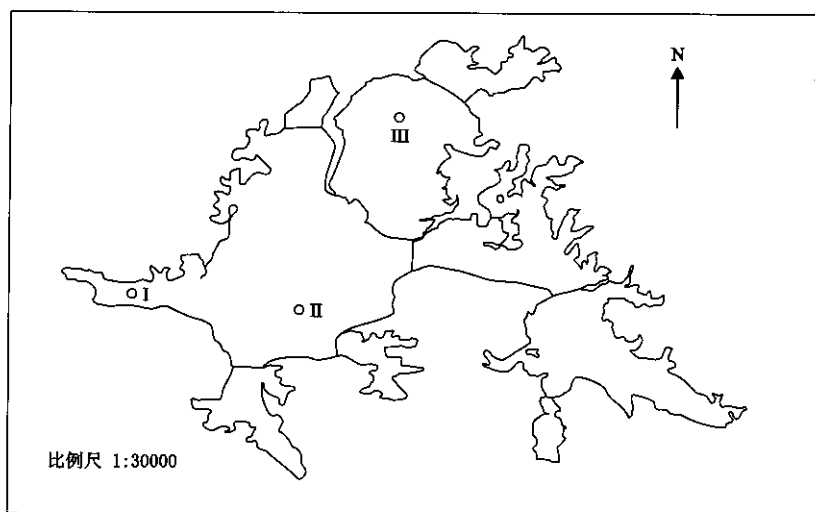


图 1 武汉东湖取样站位的分布

Fig.1 Map of Donghu Lake, showing the sampling sites.

1.2 样品处理及分析

用自制的柱状采样器采集东湖三站 0—40cm 的沉积物样品，样品采集后装于有机玻璃柱中密封，并于 4°C 下保存。采样时间为 2001 年 1 月和 2001 年 7 月，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 柱状沉积物样品按 2cm 的间隔，逐段测定其中的 AVS 含量，采用林玉环等人^[10]改进的氮载气冷盐酸溶硫化物分析方法测定。将采集的柱状沉积物样品按每 2cm 分段风干，研磨过 30 目筛，采用重铬酸钾—硫酸氧化法^[11]测定其中有机质的含量。

2 结果

2.1 东湖沉积物中 AVS 的深度分布及其非线性拟合

东湖三站沉积物中 AVS 的深度分布如图 2 所示。东湖 I 站和 II 站沉积物中 AVS 含量较高 (AVS_{max} 约为 15 mmol/kg)，III 站 AVS 含量显著较低 (AVS_{max} 约为 2 mmol/kg)。在 40cm 深度范围内，I 站与 II 站在 1 月和 7 月沉积物中 AVS 含量随深度 h 变化趋势类似，即在表层 2-6cm 深度 AVS 含量出现一个高峰，然后随着深度增加含量明显下降，而 III 站沉积物中 AVS 含量表层很低，随着深度增加逐渐增加，在 10-20cm 深度出现含量高峰。

按照方涛等的对流—扩散模型^[9], 将 2001 年 1 月和 7 月实测的东湖 I、II、III 站 40cm 深度沉积物中的 AVS 浓度 C 对沉积物深度 h 进行非线性回归分析, 应用 Statistic 软件进行拟合, 得到 5 参数的指数拟合曲线 (表 1), 在 40cm 深度范围内, 对东湖 I 站和 II 站沉积物中 AVS 含量的拟合是较为理想的, 相关系数 ($Wt-R^2$) 均在 0.9 以上. I 站和 II 站沉积物中 AVS 最大含量深度 (拐点深度) 相差不大, 均在 2.5-4cm; 两站 7 月份拐点深度均大于 1 月份, 而且 I 站 1 月和 7 月拐点深度差别较小, II 站差别较大.

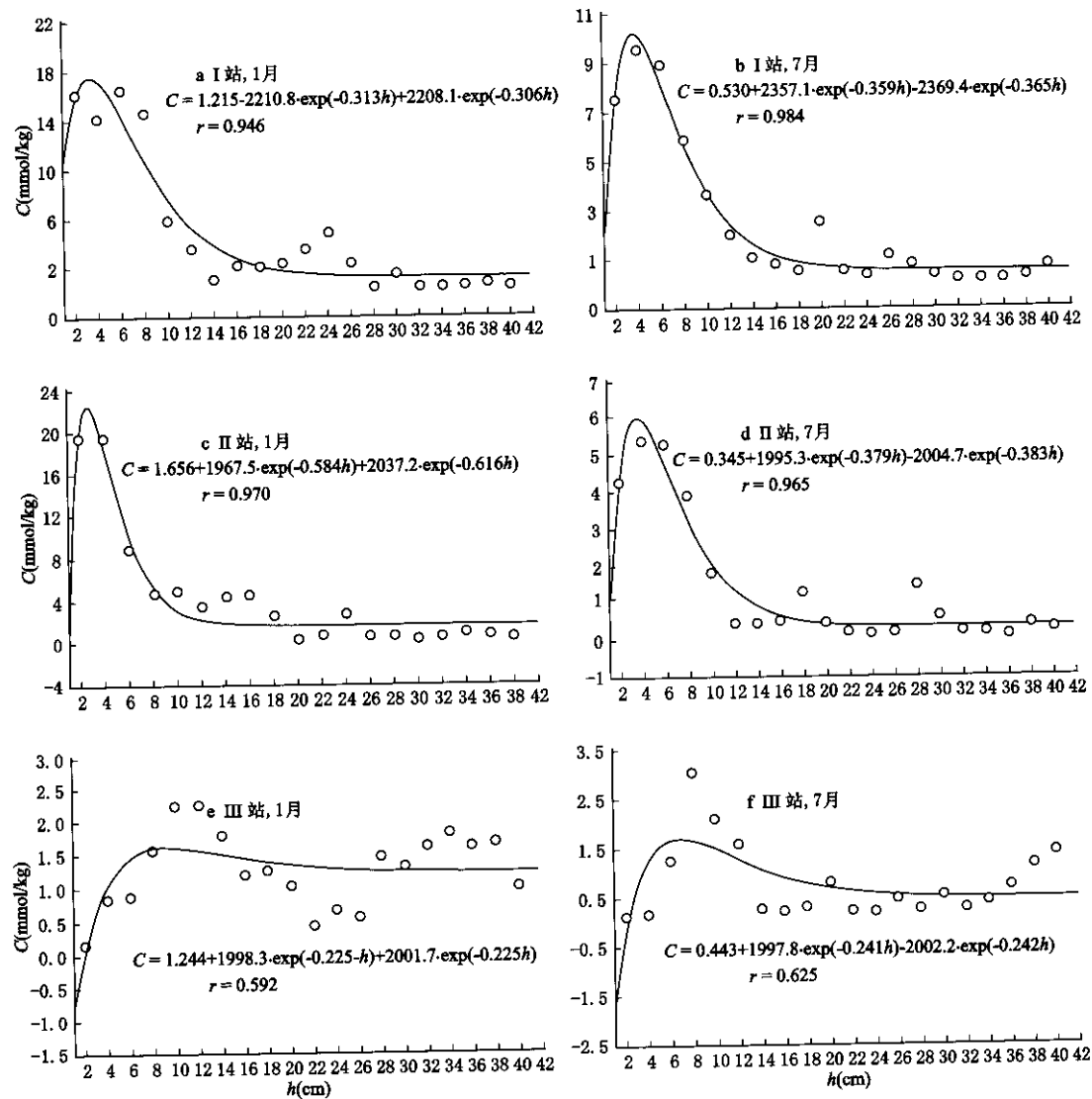


图 2 东湖三站沉积物中 AVS 的深度分布及拟合曲线

Fig.2 The vertical distribution and nonlinear regression of AVS in sediments of three stations in Donghu Lake

在 40cm 深度范围内, 对东湖 III 站沉积物中 AVS 含量的拟合不理想, 相关系数 ($Wt-R^2$) 小于 0.4, 计算得出 AVS 最大含量深度 (拐点深度) 为 6.5-8.5cm, 与实际分布特征有较大出入, 尤其是 III 站 1 月份沉积物样品, AVS 含量在 12cm 深度和 34cm 深度出现两个含量高峰, 使拟合结果出现重大偏差。

表 1 曲线拟合结果¹⁾ [拟合方程: $C = A_0 + A_1 \exp(B_1 h) + A_2 \exp(B_2 h)$]

Tab.1 The results of nonlinear regression of AVS concentrations vs depth

采样站	样品号	时间	A_0	A_1	B_1	A_2	B_2	$Wt-R^2$	$(\frac{dC}{dh})_{h=0}$	拐点深度(cm)
I 站	AVS1	1 月	1.215	-2210.76	-0.3127	2208.07	-0.3061	0.895	15.41	3.42
	AVS2	7 月	0.530	-2369.41	-0.3651	2357.07	-0.3594	0.967	17.94	3.68
II 站	AVS3	1 月	1.656	-2037.25	-0.6159	1967.52	-0.5837	0.941	106.30	2.75
	AVS4	7 月	0.345	-2004.74	-0.3834	1995.35	-0.379	0.931	12.38	3.69
III 站	AVS5	1 月	1.244	-2011.69	-0.2252	1998.31	-0.2248	0.351	6.06	8.37
	AVS6	7 月	0.443	-2002.20	-0.2418	1997.80	-0.2410	0.390	2.66	6.89

1) $Wt-R^2$ 为拟合曲线的相关系数。

对东湖沉积物 AVS 的深度分布拟合表明, 其变化规律与方涛等^[7]的研究结果基本一致 (III 站除外), 说明在不同的样品深度 (20cm 与 40cm) 范围内, 该模型都能较好地描述东湖沉积物中 AVS 含量的深度分布。然而对于 III 站 40cm 深度范围内, 该模型不能准确反映沉积物中 AVS 含量的深度分布。

2.2 东湖三站沉积物中有机质含量的深度分布

东湖三站沉积物中有机质含量的深度分布 (表 2) 显示, 三站的分布趋势均为表层较高, 随着深度增加逐渐减少, 有机质含量为 I 站>II 站>III 站。沉积物中有机质与 AVS 含量在三站均有显著性相关 ($P<0.05$), 在高有机质含量沉积物中 (如 I 站), 相关性更显著 (表 3), AVS/OM 比值 (slope) 为 I 站>II 站>III 站, 这些结果表明, 高有机质负荷对沉积物中 AVS 的分布具有重要影响。

表 2 东湖三站沉积物中有机质含量的深度分布

单位: mg/g

Tab.2 The vertical distribution of organic content in the sediments of three stations in Donghu Lake

深度 (cm)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40
I 站	65.065	638.344	129.424	022.322	721.419	019.717	517.121	217.513	817.520	819.420	1									
II 站	41.345	819.919	417.417	419.219	919.417	918.518	518.824	022.925	128.222	927.326	8									
III 站	29.930	131.327	929.021	018.518	116.115	416.115	916.117	020.315	616.516	519.919	4									

3 讨论

硫酸盐一般通过污水输入和大气沉降进入沉积物^[12], AVS 是有机质被氧化, 同时硫酸盐还原菌 (SRB) 还原硫酸盐的产物^[5], 另一方面, AVS 受氧化、扩散等作用影响而减少^[1]。因此, 沉积物特性 (如温度、溶氧、有机质含量) 和生物因素 (如生物扰动) 都对 AVS 浓度产生影响, 使 AVS 的沉积动力学显得尤为复杂。

表 3 东湖沉积物中有机质与 AVS 线性回归参数¹⁾ (回归方程: $AVS = constant + slope \times OC$)
Tab.3 Linear regression coefficients between AVS and OC for equation $AVS = constant + slope \times OC$

	常数 (constant)	斜率 (slope)	<i>r</i>	<i>p</i>
I 站	-0.084	0.006	0.9091	0.001
II 站	-0.048	0.004	0.5218	0.018
III 站	-0.017	0.002	0.4579	0.042

1) 黑体为 $P < 0.05$ 显著性相关, $N=20$.

沉积物中 AVS 随深度不同而变化, 许多文献报道由于底栖生物的扰动, AVS 在表层沉积物中含量较低, 一般 AVS 浓度峰在 10-20cm 深度范围^[3-6]. 然而本文的研究结果表明, 在富营养化的东湖 I 站和 II 站, AVS 在表层沉积物 (0-6cm) 含量最高, 然后随深度增加含量很快降低, 这可能是由于沉积物中有机质负荷较高. 首先, 硫酸盐还原菌将硫酸盐还原为硫化物, 需要可代谢的碳源^[13], 而东湖 I 站和 II 站沉积物表面覆盖着一层淤泥, 表层沉积物的有机质含量高达 65mg/g (I 站), 45 mg/g (II 站), 因此表层和底层有机质 (包括硫) 的显著差异是表层 AVS 含量较高的原因之一. 其次, 较强的还原环境 (<100mV) 是硫酸盐还原菌最佳生长的必要条件^[3], 由于大量有机质的氧化分解, 表层沉积物也成为厌氧环境, 从而可能使 AVS 不易被氧化, 生物扰动的影响减弱. 杨汉东也曾报道由于大量污水输入水果湖区 (I 站), I 站表层沉积物的氧化还原电位较其它站低得多^[14]. 因此, 在超富营养型湖泊, 表层沉积物的氧化还原电位可以达到中营养型湖泊 10-20cm 深度沉积物的还原程度, 从而使 AVS 在表层沉积物中聚积. 在台湾的 Ell-Ren 河, 在完全厌氧和重金属污染严重的沉积物中发现了类似的 AVS 分布特征^[15]. 因此, 有机质负荷对 AVS 的深度分布具有决定性的影响, 在超富营养化湖泊中, 高有机质负荷将导致 AVS 峰从 10-20cm 深度提升到 0-8cm 表层沉积物中.

在高有机碳负荷和低硫酸盐扩散通量的淡水系统中, 硫酸盐的还原将局限在厘米级的深度范围内^[2], 在东湖 I、II 站, 有机碳负荷较高, 硫酸盐含量较低 (约 4mg/L), AVS 浓度峰处于大约 4-6cm 深度沉积物, 而东湖 III 站有机质负荷很低, AVS 浓度峰处于 10-30cm 较大的深度范围内, 有机质与 AVS 的相关分析也证实了有机质对沉积物中 AVS 深度分布具有重要影响 (尤其在东湖 I 站).

方涛等的对流-扩散模型能够较好地反映 AVS 的深度分布特点, 即在一定深度具有浓度峰且在水-沉积物界面收敛为零, 东湖 I、II 站的 AVS 分布拟合较为理想, 而 III 站 AVS 分布拟合并不成功, 这说明该模型的应用具有局限性, 有机质负荷的差异是影响 AVS 拟合成功与否的重要原因. 首先, 高有机质负荷的沉积物中 AVS 含量较高, 即拟合曲线的峰高较大, 而且较高的 AVS 含量使沉积物异质性 (heterogeneity) 的影响相对减小; 其次, 高有机质负荷使 AVS 浓度层变得狭窄, 即拟合曲线的峰宽变小, 而且使 AVS 浓度峰上移至表层, 使拟合曲线在水-沉积物界面的收敛比较理想. 因此, 在高有机质负荷的沉积物中, 该对流-扩散模型对 AVS 分布拟合的应用更为理想.

4 结论

东湖沉积物中 AVS 的深度分布具有两种不同的模式, I 站和 II 站 AVS 浓度峰在表层沉积物中, AVS 还原层较狭窄, 而 III 站 AVS 浓度峰处于 10-20cm 深度范围, 沉积物中有机质负荷的差异是导致这种分布特征的重要原因. 沉积物中有机质含量对 AVS 的深度分布具有重要影响, 高有机质负荷导致 AVS 浓度峰向表层迁移, 且 AVS 还原层变得狭窄. 对方涛等对流-扩散模型的应用表明, 该模型在高有机质负荷沉积物中 (I、II 站) AVS 深度分布的应用较为理想, 然而低有机质负荷沉积物中 (III 站) 不能准确反映 AVS 的深度分布特征, 说明其应用范围具有一定的局限性.

参 考 文 献

- 1 Dornblaser M, Giblin A E, Fry B, Peterson B J. Effect of sulfate concentration in the overlying water on sulfate reduction and sulfur storage in lake sediments. *Biogeochem*, 1994, 24:129-144
- 2 Capone D G, Kiene R P. Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: contrast in anaerobic carbon metabolism. *Limnol Oceanogr*, 1988, 33:725-749
- 3 Howard D E, Evans R D. Acid-volatile sulfide (AVS) in a seasonally anoxic mesotrophic lake: seasonal and spatial changes in sediment AVS. *Environ Toxicol Chem*, 1993, 12: 1051-1057
- 4 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
- 5 Van den Berg G A, Gustav Loch J P, 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. *Environ Toxicol Chem*, 1998, 17: 758-763
- 6 Besser J M, Ingersoll C G, Giesy J P. Effects of spatial and temporal variation of acid-volatile sulfide on the bioavailability of copper and zinc in freshwater sediments. *Environ Toxicol Chem*, 1996, 15: 286-293
- 7 方 涛, 陈晓国, 张维昊等. 水体沉积物中酸挥发性硫化物的垂直分布模型的建立及应用. *环境化学*, 2002, 21(1): 7-13
- 8 方 涛, 陈晓国, 张维昊等. 水体沉积物中酸挥发性硫化物的垂直分布模型的参数计算及相关分析. *环境化学*, 2002, 21(1): 14-18
- 9 Shei P, *et al.* Plankton and seston structure in a shallow, eutrophic subtropical Chinese lake. *Arch Hydrobiol*, 1993, 129(2): 199-220
- 10 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
- 11 南京农业大学主编. 土壤农化分析. 北京: 农业出版社, 1985
- 12 Feng J, Hsieh Y P. Sulfate reduction in freshwater wetland soils and the effects of sulfate and substrate loading. *J Environ Quality*, 1998, 27: 968-972
- 13 Oenema O. Pyrite accumulation in salt marshes in the Eastern Scheldt, Southwest Netherlands. *Biogeochem*, 1990, 9: 75-98
- 14 杨汉东. 武汉东湖间隙水的地球化学. *水生生物学报*, 1992, 16(2): 144-152
- 15 Yu K C, Tsai L J, Chen S H, Ho S T. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Wat Res*, 2001, 17: 4086-4094

On the Vertical Distribution and Influencing Factors of Acid-Volatile Sulfide in the Sediments of Donghu Lake (Wuhan)

ZHENG Li & XU Xiaoqing

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

Abstract

Lake Donghu(Wuhan), a subtropical shallow lake near the Yangze River, is polluted heavily by some sewage inputs. Based on total phosphorus (TP) and chlorophyll-a, Station I is defined as a hypertrophic lake, and Station II is defined as a eutrophic lake, and Station III is defined as mesotrophic lake. The main purposes of this paper are to describe the vertical distribution of acid-volatile sulfide (AVS) in the sediments of three stations with different trophic levels in Lake Donghu, and to discuss the possible mechanisms underlining these patterns with emphasis on the possible effects of organic matter. The results indicate that AVS peak appeared in anoxic sediments in all three stations. Two patterns of AVS distribution were found. The AVS profiles in cores of Station I and II showed a maximum concentration at about 5-cm depth, and then a drop-down at a lower level. On the contrary, the AVS profile in the cores of Station III showed AVS peak between 10 cm to 20 cm depths. There was closer relationship between OM and AVS in the sediment with high concentration of OM than with low concentration of OM, and AVS/OM ratio was in the order of Station I > II > III. This indicates that organic matter exerted great effects on the distribution of AVS in the sediment. The content of AVS in sediments is mainly affected by decompose of organic matter, deposition, dissolution and oxidation of AVS. High organic matter flux shifted AVS peak into the surface sediment, and narrowed the depth interval over which the accumulation of AVS became maximized at the more eutrophic Stations I and II. The convection-diffusion model of AVS reported by Fang et al was tested. The vertical distribution of AVS accorded with the model better in eutrophic lake with high concentration of OM than with low concentration of OM.

Keywords: Sediment; acid-volatile sulfides; distribution; organic matter; Donghu Lake (Wuhan)