

官厅水库-永定河沉积物中 AVS-SEM 的分析¹⁾

储昭升 刘文新 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘要 酸可挥发性硫化物 (AVS) 与同步提取的重金属 (SEM) 之间的比例关系是控制缺氧性沉积物中重金属生物有效性和毒性的主要因素。本文设计了一套新型吹气-吸收装置测定水体沉积物中的 AVS, 提高了 AVS 的回收率及测定操作的稳定性。并应用此装置测定了官厅水库-永定河水体沉积物中 AVS-SEM 的分布。

关键词 酸可挥发性硫化物, 沉积物, 装置。

在缺氧条件下, 沉积物中的硫化物决定了重金属在沉积物和水两相间的转移和分配^[1, 2]。硫化物主要以无定形 FeS, 黄铁矿 FeS₂, MnS 等形式存在, 其中可被冷酸提取的硫化物称为酸可挥发性硫化物 (AVS)。沉积物中 AVS 的测定, 应用最为广泛的是美国环保局推荐的 Allen^[3]提出的吹气-吸收-比色测定方法。但是, 吹气-吸收装置仍然存在一定的缺点: (1) 反应器形状、大小不利于挥发性 H₂S 的吹出; (2) 气体吸收效率受气体流速影响较大, 实验操作条件不易控制, 重现性不好, 而且 AVS < $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时误差较大。

本文为了提高吹气-吸收效率以及实验操作的稳定性和方便性, 设计了一套新型的吹气-吸收装置, 并将此方法应用于官厅水库-永定河沉积物中 AVS 及同步提取的重金属 (SEM) 的分析测定。

1 实验部分

1.1 样品的采集

采样点如图 1 所示, 官厅水库表层沉积物 (2001 年 6 月 9 日采样) 用抓斗抓取, 用塑料铲采取中心部分, 柱状样用柱状采样器采取并切成薄片; 永定河表层沉积物 (2001 年 4 月 4 日采样) 用塑料铲采样。沉积物样品采取后装入高压聚乙烯密实袋中, 赶净空气, 并于现场密封, 带回实验室冷冻保存。

1.2 吹气-吸收装置

吹气-吸收装置包括氮气钢瓶, 气体流量计 ($16\text{--}200\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$), 2 个 500ml 带有多孔吹球的洗气瓶, 150ml 的反应器和 100ml 的塔形吸收瓶。反应器和吸收瓶置于电磁搅拌器上进行电磁搅拌。装置中各单元间气体管路用橡胶管连接。反应器和吸收瓶间尽量

2002 年 8 月 12 日收稿。

1) 国家自然科学基金重点项目 (20037010)。

少使用橡胶管，避免 H_2S 的吸收。塔形吸收瓶中间导气管外缘有四个球冠形挡板，每个挡板上有四个对称排列的圆形小孔。

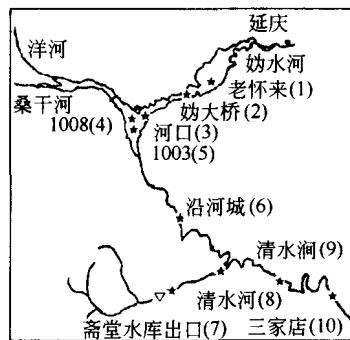


图 1 官厅水库-永定河沉积物采样点分布图

Fig. 1 The sampling sites of Guanting reservoir and Yongding river

1.3 AVS 和 SEM 的测定

AVS 和 SEM 的测定程序和 Allen^[3]的方法基本相似。在两个气体洗瓶中分别加入氯化亚钒和去离子水，在反应器中加入 100ml 煮沸过的去离子水以及待测的沉积物，在吸收瓶中加入 70ml 浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 NaOH 溶液。打开电磁搅拌器，使反应器和吸收瓶开始搅拌。以 $40\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流量通入氮气 10min。停止通氮气，向反应器中加入 20ml 浓盐酸，并调节气体流量，继续通氮气（当气体流量小于 $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 时，气体流量以排水法测定）。在反应器中，挥发性硫化物与盐酸反应生成 H_2S 。氮气可将 H_2S 从反应器底端向顶端吹扫，再吹至吸收瓶。 H_2S 气体吹出后通过塔形吸收瓶吸收。吸收后将吸收液转移至 100ml 容量瓶中，加入 10ml 混合显色剂定容，用 665nm 可见光在紫外可见分光光度计 (U-3100, Hitachi) 上测定。测定完 AVS 后，将反应器中颗粒物悬浮液在 10000G 下离心 30min，上清液中金属离子 (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni) 用等离子发射光谱 (ICP-AES, ULTLMA, Horiba Group) 测定，计算 SEM ($= [Cu] + [Zn] + [Pb] + [Cd] + [Ni]$)。

2 结果与讨论

2.1 氮气流量和通气时间的影响

图 2 是 Na_2S 加入量为 $3.064\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ，通气时间为 0.5h 和 1h 的情况下，AVS 回收率受气体流量的影响情况。在通气时间为 0.5h 的情况下，随着氮气流量的增加，AVS 回收率很快增大，随着出现平台。与 Allen^[3]的装置相比，平台大大加宽。流量在 $40-160\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 范围内，AVS 回收率均在 95% 以上。说明反应装置非常稳定，氮气在此流量范围内变化不会造成回收率的变化。当通气时间达到 1h 时，AVS 回收率仍然有一个较宽的平台，氮气流量在 $15-80\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 范围内，AVS 回收率都在 90% 以上。与 0.5h 相比，AVS 回收率先出现平台，但平台也先消失。从两种通气情况可以看出，当流量在 $40-80\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ，通气时间为 0.5—1h，AVS 都具有很高的回收率，但当氮气流量太大时 ($> 80\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)，通气时间从 0.5h 延长至 1h，回收率则有明显的降低。图 3 是在氮

气流量为 $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, Na_2S 加入量为 $3.064\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 通气时间对 AVS 回收率的影响. 由图 3 可见, 通气时间达到 20min 时, AVS 就有较好的回收率. 通气时间增长至 80min, AVS 仍然保持很好的回收率. 说明装置在此条件下对氮气中残余的氧气去除较为彻底.

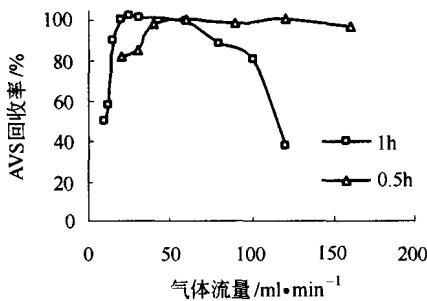


图 2 氮气流量对 AVS 回收率的影响

Fig. 2 Effect of flow rate of N_2 on the recovery of AVS

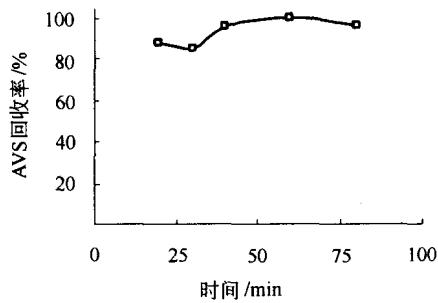


图 3 氮气通气时间对 AVS 回收率的影响

Fig. 3 Effect of flow time of N_2 on the recovery of AVS

2.2 AVS 加入量的影响

在通气时间为 0.5 和 1h 的情况下, AVS 回收率受 AVS 加入量的影响如图 4 所示, 由图 4 可以看出, 通气时间为 1h, 加入量大于 $0.6\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, 以及通气时间为 0.5h, 加入量大于 $0.3\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 此装置 AVS 的回收率可达到 90% 以上. 与 Allen 的装置相比, 由于提高了 AVS 回收率, 减少了吸收液的体积, 此装置对 AVS 的检出量提高了.

2.3 官厅水库-永定河沉积物中 AVS-SEM 分析

称取 2—4g 沉积物测定 AVS 与 SEM, 测定 AVS 的条件为: 氮气流速 $40\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 通气时间 30min. 另外, 称取一份于 105°C 烘干, 测定沉积物的含水量. 并计算单位干重沉积物的 AVS-SEM ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) 含量.

Hansen^[4]将现场采集的沉积物毒性数据与 SEM:AVS 和孔隙水浓度 (以 IWTU 表示) 数据相对照, 得出如下结果: 当 SEM:AVS < 1 以及 IWTU < 0.5 时, 沉积物没有毒性, 预测成功几率近 100%, 而预测有毒性则没有那么肯定; 当 SEM:AVS > 1 以及 IWTU > 0.5, 只有 67% 具有毒性. 美国 EPA^[5]建议根据沉积物中 SEM- AVS 的分布分成三类: SEM- AVS > 5 为一类, 对水生生物和人类很有可能造成不良影响; $0 < \text{SEM} - \text{AVS} < 5$ 为二类, 可能造成不良影响; SEM - AVS < 0 为三类, 没有迹象表明有不良影响.

官厅水库库区水体流动缓慢, 水位也较深, 沉积物受天然和人工的扰动较小, 因而表层沉积物中 AVS 含量较高 (图 5), SEM - AVS < 0, 重金属主要和 AVS 结合, 没有生物有效性, 库区样点属于三类. 斋堂水库出口水流较快, 但扰动并不大, 因而和官厅水库库区较为相似, 虽然 AVS 比官厅水库库区低, 但仍然满足 SEM - AVS < 0, 属于三类. 永定河样点 AVS 变化很大, 沿河城和清水河河面窄, 水流快, 天然扰动大, $0 < \text{SEM} - \text{AVS} < 5$, 重金属可能具有一定的毒性, 属于二类. 清水涧和三家店河面较宽, 水流缓慢, 而且有较多的生活污水注入, 导致水体富营养化严重, 虽然水位很浅, 但 AVS 含量很高, SEM < AVS, 属于三级. 另外, 三家店由于 AVS 含量非常高, 其本身可能具有

一定的毒性，而且产生的 H_2S 可能向空气中扩散。这也与现场嗅到的恶臭味相一致。

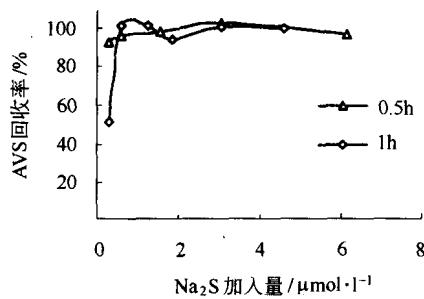


图 4 AVS 加入量对 AVS 回收率的影响

Fig. 4 The influence of AVS added on the recovery of AVS

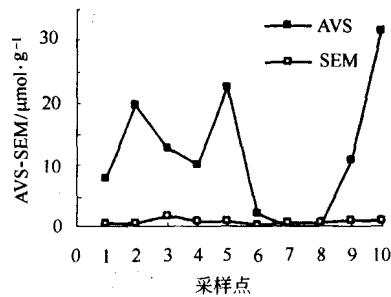


图 5 表层沉积物中 AVS - SEM 的分布

Fig. 5 The distribution of AVS - SEM in the surface sediments of Guanting reservoir and Yongding river

图 6 表明在老怀来和河口样点，随着深度的增加，AVS 含量先增大，后又逐渐降低。在 5—10cm 间，AVS 含量有最大值。从整个测定的深度来分析，老怀来样点在 0—50cm 范围内，均满足 $SEM - AVS < 0$ ，说明金属生物有效性低。河口样点在 0—30cm 范围内， $SEM < AVS$ ，在 30—40cm， $0 < SEM - AVS < 5$ 。说明官厅水库在垂直分布上重金属污染不重。需要指出的是，沉积物中 AVS 含量会受季节和水量的影响。要全面分析重金属的生物有效性，需要长期采样分析。

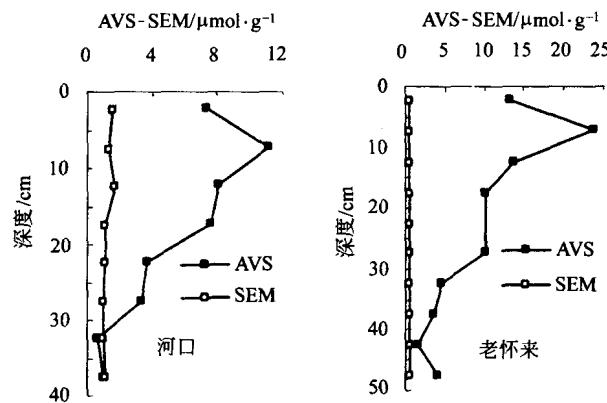


图 6 河口和老怀来样点 AVS - SEM 与沉积物深度分布

Fig. 6 The vertical distribution of AVS - SEM in sediments of Hekou and Laohuailai

3 结论

- (1) 新型吹气-吸收装置能提高 AVS 测定的回收率和操作的稳定性。
- (2) 应用此装置测定了官厅水库 AVS - SEM 的分布规律，并根据 $SEM - AVS$ 的数值对官厅水库-永定河沉积物中的重金属污染做了初步评价。

参考文献

- [1] Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J et al., Toxicity of Cadmium In Sediments: The Role of Acid Volatile Sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1990, **9**:1487—1502
- [2] Carlson A R, Phipps G L, Mattson V R et al., The Role of Acid Volatile Sulfide in Determining Cadmium Bioavailability in Sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1991, **10**:1309—1319
- [3] 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 Sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1993, **12**:1441—1453
- [4] 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 Normalization. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1996, **15**:2080—2094
- [5] EPA 823-R-97-006 September 1997, The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of The United States

ANALYSIS OF AVS-SEM IN THE SEDIMENTS OF GUANTING RESERVOIR AND YONGDING RIVER

CHU Zhao-sheng LIU Wen-xin TANG Hong-xiao

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

The ratio of acid volatile sulfide (AVS) to simultaneously extracted metals (SEM) is the key influencing factor on the bioavailability and toxicity of heavy metals in anoxic sediments. Compared with the reported apparatus, the AVS recovery in this research is improved and the operational stability during the analysis is enhanced. Using the apparatus and conditions discussed in the paper, the AVS-SEM distribution in the sediments of Guanting reservoir and Yongding river was determined.

Keywords: acid volatile sulfide, sediment, apparatus.