

海洋沉积物中酸溶硫化物对二价金属镉的地球化学特征及生物毒性的影响*

王菊英 马德毅 闫启仑 陈红星

(国家海洋局海洋环境保护研究所 大连 116023)

提要 通过海洋沉积物镉加标实验、沉积物间隙水分析和对加标沉积物毒性的 10 天底栖端足类生物检验,重点探讨在硫化物存在条件下,二价有毒金属镉在沉积物-间隙水系统中的地球化学分配和化学活性,及镉在沉积物中的化学活性与生物毒性间的关系。研究结果表明,镉加标沉积物的毒性与间隙水中镉浓度呈正相关,而与沉积物镉总量无关。在硫化物存在条件下,沉积物-间隙水系统中,二价镉在固、液两相间的分配主要受酸溶硫化物(AVS)影响。AVS 归一化沉积物中二价镉含量可作为预测和评价二价有毒金属镉的化学分配行为和生物可获性或毒性的有效方法。酸解硫化物时同步提取的金属镉 SEM Cd^{2+} 与 AVS 的摩尔浓度之比[SEM Cd^{2+}]/[AVS]可用作评价缺氧状况下镉沾污沉积物的环境质量和毒性的判据。

关键词 沉积物,间隙水,酸溶硫化物,镉,端足类

中图分类号 X142

近年来,许多环境研究者以化学平衡分配理论为原则,针对倾向于沉积物蓄积的化学污染物(闫启仑等,1999),特别是毒性有机物和微量金属,开展了大量的沉积物质量的研究工作。其中对疏水有机污染物的沉积物毒性阈值研究,已通过建立有机碳分配模型在方法论上和实用上取得突破性进展(Di Toro *et al.*,1991)。但对倾向于沉积物蓄积的污染物——毒性金属,因其在沉积环境中更复杂的化学分配行为,至今研究方法尚不统一,研究结论仍存争议(Long *et al.*,1998)。

本研究的目的是力求通过沉积物加标、间隙水平衡实验和生物毒性检验等多途径,较深入了解海洋沉积物中酸溶硫化物(Shea,1988)(操作定义为:冷盐酸介质中可挥发释放出 H_2S 的沉积物固相可溶部分,Acid-Volatile Sulfide, AVS)与二价金属间的反应机制和过程,并进一步确定 AVS、间隙水浓度与二价金属镉毒性三者之间的关系。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

表层沉积物样品采集于大连龙王塘潮间带地区。该沉积物为砂质粉沙,有机质含量为 0.3%。样品在采集后迅速转移至实验室过筛,小于 0.5mm 粒径的沉积物经均一化后,密闭冷藏,4℃贮存备用。

* “九五”国家科技攻关资助项目,96-922-01-02号。王菊英,女,出生于1967年7月,硕士,副研究员,青岛海洋大学博士研究生, E-mail: jywang@nmec.gov.cn

生物检验受试种为潮间带底栖端足类日本大螯蜚 (*Grandidierella japonica*), 采集于大连近岸潮间带, 在实验室驯化后备用。

1.2 沉积物加标

根据备用沉积物样的 AVS 浓度, 通过向沉积物中加入不等量 CdCl_2 溶液, 使沉积物中 $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{AVS}]$ 摩尔浓度比在 1 左右, 于一定范围形成浓度梯度系列。加标后沉积物经均一化后, 充氮气并密闭放置 2—3 天, 以达反应平衡。

本实验均以 Cd^{2+} 为研究对象, 加标物为 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 配制的水溶液。所采用的加标梯度系列的 $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{AVS}]$ 摩尔比为: 0、0.6、1.0、1.6、2.4、3.2、6.4。

1.3 间隙水采集

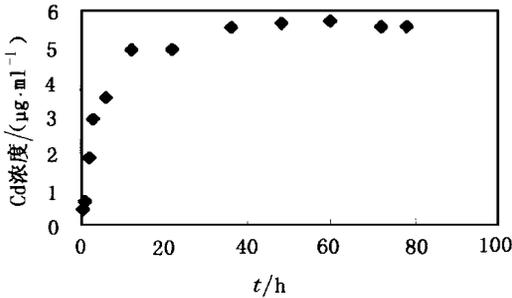


图1 间隙水平衡试验结果

Fig. 1 Results of equilibrium test in interstitial water

采用膜渗透交换技术采集实验沉积物的间隙水 (Carignan *et al.*, 1985)。所设计加工的间隙水采集器为一内径 24mm、高 25mm、壁厚 4mm 的聚乙烯材质的中空柱体, 其内注满洁净海水, 敞口端缚以直径为 60mm、孔径为 0.45μm 滤膜封闭。在本文的研究中, 因主要关注亚表面层的生物地球化学反应, 所以将上述间隙水采集器埋置于距沉积物表面以下 10mm 深度。在间隙水采集器内洁净海水与沉积物间隙水达交换平衡后 (平衡时间选定为 24h, 图 1), 取出采集器, 其内溶液即代表实验沉积物的间隙水。

1.4 化学分析

1.4.1 AVS 分析 采用氮载气冷法酸溶硫化物分析技术 (Allen *et al.*, 1993) 测定沉积物中的 AVS 浓度。称取 2—5g 湿沉积物置入 H_2S 反应瓶, 在 1mol HCl 溶液介质中, 经磁力搅拌器搅拌, 所生成的 H_2S 随高纯氮载气转移至吸收瓶 (吸收液为 10% 的 ZnAc_2 溶液) 固定, 碘量法测定其中的硫化物含量 (国家海洋局, 1991)。

1.4.2 SEM 分析 在前述的酸解硫化物反应中, 与沉积物中金属硫化物分解的同时释放分离的金属离子被称为同步萃取金属 (Simultaneously Extracted Metal, SEM)。硫化物分解反应结束后, 将反应瓶中的泥水混合物转移至比色管中静止过夜, 取其上清液以火焰原子吸收分光光度计测定镉含量。

1.4.3 间隙水分析 用原子吸收分光光度法测定间隙水溶液中 Cd^{2+} 浓度。

1.5 沉积物急性毒性检验

10 天底栖端足类日本大螯蜚急性毒性试验参照 ASTM 推荐的原则和方法¹⁾ 设计进行。首先将每一个不同加标浓度的沉积物样品分装于 4 个 1000ml 的烧杯中, 使烧杯底部沉积物厚度约为 40—50mm。在每 4 个一组的平行样中的 2 个沉积物子样中埋设间隙水采样装置。然后, 在避免对表层沉积物剧烈扰动条件下, 逐一容器加入 500ml 洁净海水作

1) American Society for Testing and Materials, 1989. Proposed New Standard Guide for Conducting Solid Phase 10-day Static Sediment Toxicity Tests with Marine and Estuarine Amphipods. Draft No. 5, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA

为上覆水。放置这些烧杯于 20℃ 恒温水浴中。24h 后每一平行组中一具间隙水采样装置的平行子样被移出, 供测试第零天初始 SEM Cd²⁺、AVS 和间隙水中 [Cd²⁺], 其余容器则在更新上覆水后投入 20 只经驯化、个体大小均匀、行为正常的试验动物。这些底栖端足类动物被投入后, 半小时内便潜入沉积物中。在持续 10 天的急性试验中, 每日更新上覆水并监控空调与水浴以保持 20℃ 实验温度。第 10 天实验结束时, 每一平行组内的另一埋有间隙水采集装置的平行子样被用于测定第 10 天 SEM Cd²⁺、AVS 和间隙水中 [Cd²⁺], 另外两子样被用于动物计数、统计死亡率。

2 结果与讨论

2.1 间隙水中镉浓度与沉积物加标量的关系

具不同 AVS 浓度的沉积物样品采自三处相距几十米地点, 所采样品被用于 Cd²⁺ 加标实验。加标后 SEM Cd²⁺、AVS 和间隙水中 Cd²⁺ 测定结果见表 1。因实验中上覆水每天更换两次, 故留在沉积物中的 Cd 存量并不等于初始加标量。实际上, 表 1 中 SEM Cd²⁺ 才代表着沉积物中 Cd 的真实加入量。

表 1 镉加标沉积物化学实验与生物检验结果

Tab. 1 Summary of chemical and bioassay data from experiments with Cd²⁺-spiked sediments

| 组号 | 样号 | AVS(μmol/g 干重) | | | SEM Cd ²⁺ (μmol/g 干重) | | | SEM AVS 平均 | 间隙水(mg/L) | | | 死亡率 (%) |
|------|-----|----------------|--------|-------|----------------------------------|--------|-------|---------------|-----------|--------|------|------------|
| | | 第 0 天 | 第 10 天 | 平均 | 第 0 天 | 第 10 天 | 平均 | | 第 0 天 | 第 10 天 | 平均 | |
| 系列 1 | 0 | 8.64 | 9.33 | 8.99 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.001 | n.d. | n.d. | n.d. | |
| | 0.6 | 8.61 | 8.88 | 8.75 | 2.88 | 2.70 | 2.79 | 0.32 | 0.03 | n.d. | 0.02 | |
| | 1.0 | 8.80 | 8.41 | 8.61 | 5.96 | 4.81 | 5.39 | 0.63 | 0.14 | 0.3 | 0.22 | |
| | 1.6 | 9.81 | 9.57 | 9.69 | 9.70 | 9.00 | 9.35 | 0.96 | 0.4 | 0.1 | 0.25 | |
| | 2.4 | 9.88 | 10.8 | 10.36 | 13.59 | 13.66 | 13.63 | 1.32 | 9.4 | 3.1 | 6.25 | |
| | 3.2 | 10.2 | 10.3 | 10.26 | 18.00 | 17.51 | 17.76 | 1.73 | 281 | 241 | 261 | |
| | 6.4 | 10.3 | 10.2 | 10.23 | 31.76 | 28.91 | 30.34 | 2.97 | 2369 | 2179 | 2274 | |
| 系列 2 | 0 | 3.07 | 3.28 | 3.18 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0.10 | 0.10 | 5.0 |
| | 0.6 | 4.48 | 4.44 | 4.46 | 1.37 | 0.76 | 1.07 | 0.24 | n.d. | 0.05 | 0.03 | 2.5 |
| | 1.0 | 3.43 | 3.64 | 3.54 | 2.03 | 1.29 | 1.66 | 0.47 | n.d. | 0.1 | 0.10 | 5.0 |
| | 1.6 | 4.20 | 4.72 | 4.46 | 3.62 | 2.36 | 2.99 | 0.67 | 0.27 | 0.2 | 0.24 | 5.0 |
| | 2.4 | 3.74 | 4.16 | 3.95 | 5.37 | 3.25 | 4.31 | 1.09 | 134 | 118 | 126 | 47.5 |
| | 3.2 | 3.76 | 4.20 | 3.98 | 6.62 | 4.38 | 5.50 | 1.38 | 286 | 190 | 238 | 92.5 |
| | 6.4 | 3.89 | 4.20 | 4.05 | 12.54 | 8.08 | 10.31 | 2.55 | 1080 | 796 | 938 | 100.0 |
| 系列 3 | 0 | 5.03 | 9.41 | 7.22 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 10.0 |
| | 0.6 | 5.21 | 8.99 | 7.10 | 3.32 | 3.39 | 3.36 | 0.47 | n.d. | 0.04 | 0.03 | 5.0 |
| | 1.0 | 5.64 | 7.96 | 6.80 | 5.06 | 6.09 | 5.58 | 0.82 | 0.1 | 1.1 | 0.6 | 12.5 |
| | 1.6 | 5.05 | 7.34 | 6.20 | 7.71 | 8.71 | 8.21 | 1.33 | 39.2 | | 39.2 | 65.0 |
| | 2.4 | 5.01 | 6.37 | 5.69 | 9.33 | 8.36 | 8.85 | 1.55 | 112.8 | 52.9 | 82.9 | 97.5 |
| | 3.2 | 5.52 | 7.10 | 6.31 | 13.59 | 9.91 | 11.75 | 1.86 | 428 | 475 | 452 | 100.0 |
| | 6.4 | 5.98 | 6.11 | 6.05 | 23.59 | 18.77 | 21.18 | 3.50 | 1394 | 1682 | 1538 | 100.0 |

注:“样号”以初始加标量 [Cd²⁺] / [AVS] 摩尔浓度比表示;“n.d.”为未检出

根据表 1 所绘出的图 2 反映了间隙水浓度对加标量的响应变化, 表明间隙水浓度变化与加标量间没有简单的线形关系。在 3 个非同源的系列加标沉积物中, 间隙水浓度随加标量的增加表现出不同的响应临界点, 亦即: 不同 AVS 含量的沉积物其响应临界点(或无响应区间长度)是不同的。也只有当加标量超过这些临界点时, 间隙水浓度方随加标量增加而增加。图 2 中间隙水内 Cd²⁺ 浓度开始迅速增加的临界点所对应的加标浓度可达

数倍差异[SEM Cd^{2+} 约为 12(系列 1)、4(系列 2)和 7(系列 3) ($\mu\text{mol/g}$) 干重];反之,当在同一加标浓度基点上比较时,3 个加标沉积物与之对应的也只能是 3 种明显差异的间隙水浓度。

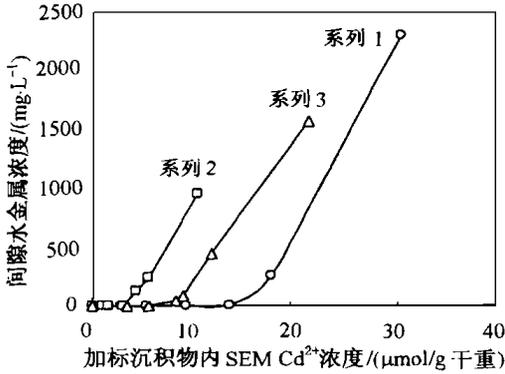


图 2 Cd^{2+} 在沉积物与间隙水间的分配

Fig. 2 Partition of Cd^{2+} between sediment and interstitial water

若以间隙水浓度代表沉积物中污染物的化学活动性或生物可获得性(Di Toro *et al.*, 1991),那么,这意味着对具同一总量镉浓度的不同性质的沉积物,镉的化学活性或生物可获得性可以是完全不同的。先前的许多研究都证实,沉积物中化学污染物总量与沾污沉积物毒性无必然逻辑关系(马德毅, 1993)。一污染物,特别是金属污染物,可引发生物效应的真实剂量总是随沉积物特征在其总浓度的 0%—100% 间变化。

2.2 间隙水镉浓度与 AVS 的关系

上述间隙水中 Cd^{2+} 浓度对镉总量变化的响应情况,充分表明镉金属在沉积物中的化学活动性或镉在沉积物-间隙水系统内的分配受到沉积物某种性质的制约。对于沉积物中这种主导着金属赋存形式和浓度分配的地球化学调控因子,先前的研究已得出过多种结论,其中,被认为影响较大的因子包括:有机碳(Fu *et al.*, 1992)、铁锰氧化物(Lion *et al.*, 1982)和 AVS(Di Toro *et al.*, 1990)。最近,越来越多的研究表明,在缺氧沉积环境或氧化表层以下沉积环境中,AVS 对有毒金属化学活动性和生物可获得性的制约调控作用远比另两个因子大得多。

二价微量金属硫化物的溶度积非常小,金属离子会优先选择与 S^{2-} 结合。因此硫化物成为控制微量金属在沉积物中化学活动性的主导因子。[SEM]/[AVS] 摩尔浓度比可用来判断和预测沉积物中有毒金属的化学活动性或生物可获得性(因 S^{2-} 与二价微量金属 Me^{2+} 是按摩尔数 1:1 反应的)。图 2 中间隙水的 Cd^{2+} 浓度变化拐点的巨大差异可能说明了不同 AVS 浓度对沉积物镉安全容量的制约性。

为更清楚地对此进行观察,把图 2 的横坐标改为 [SEM]/[AVS] 的对数坐标形式表达,给出图 2。由此图可明显看到,当 [SEM Cd^{2+}]/[AVS] < 1, 间隙水 Cd^{2+} 浓度几乎检不出,而当 [SEM Cd^{2+}]/[AVS] > 1 时,间隙水 Cd^{2+} 浓度随镉加标量增加而迅速增加,当 [SEM Cd^{2+}]/[AVS] = 1 时,出现间隙水 Cd^{2+} 浓度变化临界点。

2.3 镉生物毒性与 AVS 的关系

图 3 证实了 AVS 对沉积物中镉化学活动性的主导控制作用,那么,在逻辑上这种关系也应反映在对镉生物毒性的制约方面,即 [SEM Cd^{2+}]/[AVS] 之比应同样适用作沉积物中镉生物毒性响应的基本判断。不妨把图 3 中纵坐标改为受试种端足类生物死亡率(表 1),得到图 4。图 4 中显现出所期望的结果,即当 [SEM Cd^{2+}]/[AVS] < 1 时,受试生物没有表现出急性毒性响应;当 [SEM Cd^{2+}]/[AVS] > 1 时,受试生物发生明显的急性毒性响应(死亡率 > 50%);而在 [SEM Cd^{2+}]/[AVS] = 1 时,恰为端足类生物急性毒性响应的临界

点。比较图 3 与图 4, 不难发现, 日本大螯蜚对 $[SEM\ Cd^{2+}]/[AVS]$ 的毒性响应关系同间隙水中 Cd^{2+} 浓度对 $[SEM\ Cd^{2+}]/[AVS]$ 的响应关系有较好的一致性。这种一致性表明底栖生物对沉积物内污染物的毒性响应与间隙水浓度有直接关系, 而与总量无关。同时, 也证明同步提取的二价有毒金属镉与硫化物的摩尔浓度之比确为评价沉积物中镉生物毒性的有效判据。

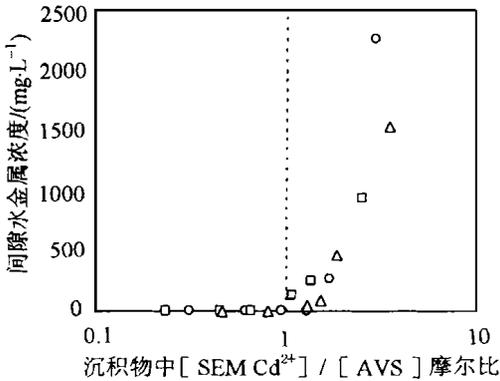


图 3 间隙水中 Cd^{2+} 与沉积物中 $[SEM\ Cd^{2+}]/[AVS]$ 摩尔浓度比的关系

Fig. 3 Concentration of Cd^{2+} in interstitial water versus $[SEM\ Cd^{2+}]/[AVS]$ in sediment

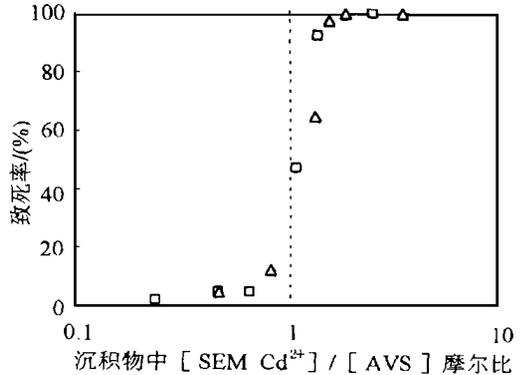


图 4 日本大螯蜚死亡率与沉积物中 $[SEM\ Cd^{2+}]/[AVS]$ 摩尔浓度比的关系

Fig. 4 *Gravidierella japonica* mortality versus the molar ratio of $[SEM\ Cd^{2+}]/[AVS]$ in sediment

3 结语

通过沉积物镉加标实验、沉积物间隙水分析和对加标沉积物毒性的端足类生物检验, 重点探讨在硫化物存在条件下, 二价有毒金属镉在沉积物-间隙水系统中的地球化学分配和反应机制, 以及镉在沉积物中的化学活动性与生物毒性间的关系, 结果为:

- 3.1 镉加标沉积物的毒性与间隙水中 Cd^{2+} 浓度呈正相关, 而与沉积物中总量镉含量无关。
- 3.2 在硫化物存在条件下, 沉积物-间隙水系统中, 二价有毒金属在固、液两相间的分配主要受 AVS 影响。实验表明沉积物中的 AVS 决定了沉积物-间隙水系统的二价有毒金属镉的化学活动性, 也决定了镉的总量中生物可获得或可引发毒性的分量。
- 3.3 在硫化物存在条件下, AVS 归一化沉积物中二价有毒金属浓度可作为预测和评价二价有毒金属化学分配行为和生物可获得性或毒性的有效方法。本文的研究表明: 当与酸溶硫化物同步提取的二价有毒金属镉 SEM Cd^{2+} 与 AVS 摩尔浓度之比 $[SEM\ Cd^{2+}]/[AVS] < 1$ 时, 沉积物间隙水中 Cd^{2+} 自由离子难以存在, 并在沉积物生物检验中没有急性毒性发生; 而当 $[SEM\ Cd^{2+}]/[AVS] > 1$ 时, 间隙水中 Cd^{2+} 浓度明显存在和增加, 同时试验动物呈现急性毒性响应; $[SEM\ Cd^{2+}]/[AVS] = 1$, 显然为沉积物中镉化学活动性存在和急性毒性响应发生的临界点。因此 $[SEM]/[AVS]$ 可以作为评价缺氧状况下金属沾污沉积物的环境质量和生物效应的有效判据。

参 考 文 献

- 马德毅, 1993. 海洋沉积物的污染指示作用和监测方法. 海洋通报, 12(5): 89—96
- 闫启仑, 马德毅, 郭皓等, 1999. 锦州湾沾污沉积物急性毒性的海洋端足类检验. 海洋与湖沼, 30(6): 629—634
- 国家海洋局, 1991. 海洋监测规范. 北京: 海洋出版社, 393—395
- Allen H E, Fu G, Deng B, 1993. Analysis of acid-volatile sulfide(AVS) and simultaneously extracted metals(SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. Environ Toxicol Chem, 12: 1441—1453
- Carignan Rapin R F, Tessier A, 1985. Sediment porewater sampling for metal analysis: A comparison of techniques. Geochim Cosmochim Acta, 49: 2493—2497
- Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J *et al*, 1990. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. Environ Toxicol Chem, 9: 1487—1502
- Di Toro D M, Zarba C S, Hansen D J *et al*, 1991. Technical basis for establishing sediments quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. Environ Toxicol Chem, 10: 1541—1583
- Fu G, Allen H E, Gao Y, 1992. The importance of humic acids to proton and cadmium binding in sediments. Environ Toxicol Chem, 11: 1363—1372
- Long E R, MacDonald D D, Cabbage J C *et al*, 1998. Predicting the toxicity of sediment-associated trace metals with simultaneously extracted trace metal: acid-volatile sulfide concentrations and dry weight-normalized concentrations: a critical comparison. Environ Toxicol Chem, 17(5): 972—974
- Shea D, 1988. Developing rational sediment quality criteria. Environ Sci Technol, 22: 1256—1261
- Lion L W, Altmann R S, Leckie J O, 1982. Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: Evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. Environ Sci Technol, 16: 660—666

THE EFFECT OF ACID-VOLATILE SULFIDE ON GEO-CHEMISTRY CHARACTERISTICS AND TOXICITY OF CADMIUM IN MARINE SEDIMENTS

WANG Ju-Ying, MA De-Yi, YAN Qi-Lun, CHEN Hong-Xing

(*Institute of Marine Environmental Protection, State Oceanic Administration, Dalian, 116023*)

Abstract In this study, the geochemical partitioning and chemical activity of toxic metal cadmium in a sediment-pore-water system, and the relationship between chemical activity and benthos toxicity of cadmium, were analysed in the marine sediment containing sulfides. A series of spiking experiments for sediments, pore-water analyses and 10d amphipod sediment toxicity tests were conducted in laboratory. We found that the toxicity of the sediment spiked with cadmium is correlated with concentration of cadmium in pore-water, but it is not associated with total cadmium added to the sediment. Partitioning of cadmium between solid and aqueous phases in the sediment-pore water system is controlled by acid-volatile sulfide(AVS). AVS normalization of sediment cadmium concentrations can be used as an effective method to predict and assess the chemical partitioning behavior, bioavailability or toxicity of cadmium within sediments. The molar ratio of simultaneously extracted metal(SEM) cadmium to AVS, $[SEM\ Cd^{2+}]/[AVS]$, could be a useful indicator for assessing the benthic environmental quality and the toxicity of the anoxic sediment contaminated with cadmium.

Key words Sediment, Interstitial-water, Acid volatile sulfide, Cadmium, Amphipod