# 沉积物中酸可挥发性硫化物的分析方法研究<sup>\*</sup>

## 李 力 王小静 刘季花

(国家海洋局第一海洋研究所 青岛 266061)

摘要 酸可挥发性硫化物(AVS)是评价沉积物中重金属生物毒性的一个重要参数,但 AVS 易随氧 化还原环境变化,所以对分析测试要求较高。以往 AVS 的测定方法较为费时费力,无法用于常规监 测,或不适用于测定 AVS 含量偏低的沉积物样品。本研究在现有分析方法的基础上进行了改进,建 立了一个扩散法和亚甲基蓝比色法联用的分析方法,使其适用于测定 AVS 含量偏低的海洋和湖泊沉 积物样品。通过对回收率、空白、重复性的实验显示,该方法能够快速、准确的进行大批量样品的 测试。应用该方法对渤海湾和莱州湾上百个沉积物样品的分析发现,AVS 含量低于 0.6μmol/g (DW) 的样品量达到 75%。因我国近岸海域有机碳含量偏低,AVS 的含量也可能偏低,所以该方法对我国 近岸海洋沉积物中 AVS 的分析测试有普适性。该分析方法的建立为我国应用 AVS 对沉积物中重金 属生物毒性的研究提供了便利。

关键词 重金属; 沉积物; 酸可挥发性硫化物(AVS); 分析方法 中图分类号 X832 doi: 10.11693/hyhz20140400111

近年来,酸可挥发性硫化物(acid volatile sulfide, AVS)被越来越多的应用到沉积物中重金属的生物毒 性评价当中。以往对沉积物中重金属的监测和评价, 都侧重在其总含量上,虽然总量可反映其在空间和时 间上的分布变化,但却无法反映其对生物的毒性 (toxicity)和生物可利用性(bioavailability)。近二十年 来大量实验数据显示,沉积物中重金属对底栖生物的 毒性与其总量无直接关系,而取决于其可被生物利用 的那部分的含量(Swartz *et al*, 1985; Vink, 2002)。平衡 分配模型(equilibrium partitioning model, EqP Model) 就是一类将生物可利用性和毒性作为评价标准的沉 积物质量基准(Adams *et al*, 1992)。当 EqP Model 被应 用于沉积物中重金属生物毒性的评价时,引入了 AVS 和同步萃取金属(simultaneously extracted metals, SEM) 的概念(Di Toro *et al*, 1990)。

AVS 是指沉积物在 1mol/L 冷盐酸介质中可挥发 释放出硫化氢气体(H<sub>2</sub>S)的固相可溶部分,实测中以 S<sup>2-</sup>浓度作为含量表达(单位为 μmol/g, DW),AVS 包含 了非晶质 FeS、马基诺矿(FeS),可能还包括硫复铁矿 (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) (马德毅等, 1997; Morse et al, 2004)。SEM 则 是在此反应过程中可被萃取分离为溶解态的金属含 量,计算为Cd、Cu、Pb、Zn、Ni几种金属的含量总 和(单位为 μmol/g, DW)。 EqP Model 认为 AVS 可控制 孔隙水中溶解态金属的浓度,因含铁硫化物的溶解常 数高于其它金属硫化物,可与后者发生置换反应而将 溶解态金属沉淀下来,从而使得孔隙水中活性金属的 浓度降低。如果 AVS>SEM,沉积物没有金属毒性, 反之则不能确定。开始, AVS 和 SEM 的判定主要应 用于厌氧环境中,后来在此基础上延伸出(SEM-AVS)/foc 的判定, foc 为有机碳含量(单位为 g OC/g, DW)。该评价方法用有机碳来归一化 SEM 和 AVS 的 差值,用以判断有氧环境或弱还原环境中(当 SEM> AVS 时)沉积物中金属的生物毒性(Di Toro et al, 2005; 李力等, 2012)。EqP Model 的这两种评价方法目前都 被广泛应用,大量的底栖生物实验数据显示它们能够 较好的反映出沉积物中重金属的生物毒性(韩建波等、 2003; 利锋等, 2008; Besser et al, 2008; Campana et al, 2013)。

收稿日期: 2014-04-12, 收修改稿日期: 2014-06-14

<sup>\*</sup> 国家海洋局第一海洋研究所基本科研业务专项资金项目, 2011T09 号;海洋公益性行业专项经费资助项目, 201105003 号。 李力,博士,副研究员, E-mail: Li.Li@fio.org.cn

在应用 EqP Model 评价沉积物中重金属金属毒 性的过程中, AVS 的准确测定至关重要。AVS 因易 受氧化还原环境的影响,在采集和测定过程中需要小 心操作。同时,采集的样品需要尽快进行分析,以保 证 AVS 的含量不会产生较大变化。传统的分析方法 繁琐费时,且很难同时进行大批样品的处理,所以 AVS 的测定看似简单,但如何能做到够快速和准确却 一直是一个难题。本文通过分析比较目前较为常用的 前处理和分析测试方法的优缺点,提出了一个简单易 行的测试方法。该方法改进了现有的分析测试方法, 且较为适用于 AVS 含量偏低的海洋和湖泊沉积物。

### 1 AVS 前处理和测定方法的探讨

目前针对 AVS 测定常用的前处理方法有两种。 一种是氮载气冷法(purge-and-trap method) (Morse et al. 1987),该方法是使用氮气作为载气将反应瓶中沉 积物与冷盐酸生成的 H<sub>2</sub>S 气体带入到另一个盛吸收 液(通常是 NaOH)的反应瓶中。该方法较为繁琐,涉 及到多种玻璃器皿的使用 , 耗费大量氮气 , 导致处理 一个样品费时费力,无法快速处理大批样品,因此氮 载气冷法不适用于大批样品的常规监测。同时,该方 法因涉及到多个玻璃容器的连接,也较易产生漏气而 导致测定 AVS 值偏低等问题。另一种方法是扩散法 (diffusion method) (Hsieh et al, 1989), 该方法是将盛 吸收液的小瓶直接放入密闭反应瓶中,当反应瓶中加 入冷盐酸产生 H<sub>2</sub>S 气体后,该气体直接被反应瓶中的 吸收液吸收 ,产生的浓度差使得气体不断向吸收液扩 散,通过放置较长时间后吸收液中气体浓度与外界产 生的 H<sub>2</sub>S 气体分压达到平衡,从而可以通过测定吸收 液中的硫离子浓度来确定生成的 H<sub>2</sub>S 气体的含量。该 方法操作相对简单,可同时处理大量样品,且有研究显 示扩散法的回收率等同于或高于氮载气冷法(Brouwer et al, 1994; Leonard et al, 1996; Van Griethuysen et al, 2002)。综上比较,本实验采用扩散法对沉积物样品 进行前处理。

被吸收液吸收的硫离子的测定方法目前主要有 以下三种:碘量法(马德毅等, 1997)、亚甲基蓝比色 法(Cline, 1969)、离子选择电极法(Pesch *et al*, 1995)。 本研究在分析测试渤海湾和莱州湾的沉积物样品时, 分别使用了这三种测试方法,经过对比得出了以下结 论。碘量法适用于测定 AVS 含量较高的沉积物样品, 为使显色滴定反应能够准确进行,参与反应的硫代硫酸 钠(NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)溶液需达到一定浓度,一般约为 0.01mol/L, 假设一滴 NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液体积约为 0.5mL, 如此通过计 算得出其相对应的 AVS 含量约为 0.39µmol/g (DW) (假设沉积物干重为 2.0g)。因此,该方法检测限较高, 测定 AVS 含量较低的样品时易产生较大误差。第二 种测定方法是离子选择电极法,通过实验发现,国内 厂商(例如上海雷磁等常用电极品牌)虽然生产银硫电 极,但其电极出厂时并未针对硫离子的应用进行校 正,所以除非使用者进行专门定制,否则该电极无 法准确测定硫离子含量。进口电极不仅昂贵,也存 在不易使用、稳定性较差的缺点。Van Griethuysen 等(2002)报道的硫电极的检测限为 0.25µmol/g (DW) (假设样品干重 2.0g),相对于碘量法较低,但我们在 使用硫离子电极的过程中发现,因为电极的电流与硫 离子浓度的响应是呈指数关系的,所以该方法比较适 用于测定 AVS 含量跨度较大的样品群,不适用于 AVS 含量普遍偏低的样品群。对于 AVS 含量偏低的样品, 其电流响应效果不好、稳定性差,易产生较大误差。 第三种方法为亚甲基蓝比色法,是在吸收液中加入显 色剂,用分光光度计在特定波长下进行测定。该方法 检测限最低,且显色稳定,易于操作。所以经过反复 对比实验,本研究采用了扩散法和亚甲基蓝比色法联 用的分析方法,下面将详细对该方法进行介绍。

### 2 AVS 分析方法与质控数据

在充满氮气的手套袋中 ,先用玻璃棒快速搅匀沉 积物,然后称量大约3g湿沉积物(准确称量到0.01g), 放入 500mL 高密度聚乙烯的反应瓶中。然后在反应 瓶中垂直放入装有 10mL 3%的碱性(2mol/L NaOH)醋 酸锌溶液的小试管。我们为该反应瓶特制了一种带 两个气孔的橡皮塞,插入特氟龙材质的硬管连接硅 胶软管(图 1)。当两个气孔都打开时,反应瓶中先通 氮气 30s,关闭气孔,然后从一个气孔中加入 50mL 1mol/L 冷盐酸(优级纯,北京化工厂)至反应瓶中,再 快速关闭气孔,最后用绝缘胶布将瓶口封紧。反应瓶 放置过夜(17h 以上)后打开,拿出放置醋酸锌吸收溶 液的小玻璃管。在该吸收溶液中直接加入显色剂, 5mL 对氨基二甲基苯胺(NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2HCl)和 1mL 硫酸铁铵(Fe(NH<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O)溶液,在波长为 665nm 处测量吸光度进行比色测定。注意沉积物湿样 不要超过 5g, 否则在加入盐酸过程中易产生曝气, 会损失一部分气体。实验器皿全部使用 10%硝酸(优 级纯,国药集团)清洗后,再使用去离子水彻底清洗 晾干使用。使用的溶液(包括醋酸锌、冷盐酸等)都用



高纯氮气除氧后再使用。

1.2

1.0

0.8

0.6

0.4

02

0.0

0.0

0.5

吸光度

а

实验中使用硫标准溶液(北京奥科生物科技有限 公司)用来配制标准曲线和测试回收率,该标液一般

浓度为 120—150µg/mL(每批次具体浓度不同)。实验 中配制了两种标准工作曲线,一种是直接使用醋酸锌 加入硫标液配制,体积为10mL,直接在该溶液中加 入显色剂进行测定。经实验显示,该工作曲线适用于 AVS 含量低于 0.6umol/g (DW)的样品。当 AVS 含量 超过 0.6µmol/g (DW),该样品测定的吸光度会超过 10mL 标线的线性范围,将使用第二种工作曲线,其 配制方法是同样使用第一种方法配制一组高浓度的 硫标液,然后全部倒入 100mL 容量瓶用蒸馏水稀释 至刻度。100mL 的工作曲线可应用的 AVS 含量范围 低于 3µmol/g (DW)的样品。如果样品含量高于 3µmol/g (DW), 可再将 100mL 的工作曲线稀释 10 倍 使用(取 1mL 稀释至 10mL)。标准工作曲线在每天的 实验中现配现用,实验过程中标线的线性良好(R<sup>2</sup>= 0.99-1),其中一组 10mL 和 100mL 的工作曲线如图 2 所示。



表 1

实验中配制的硫标准工作曲线 图 2 Fig.2 One set of the calibration curves used in the experiment a: 10mL 的标线; b: 100mL 的标线

回收率的测试也使用硫标液,将硫标液通过专 用硫稀释稳定剂(北京奥科生物科技有限公司)配制成 三种已知浓度的硫溶液加入到反应瓶中,瓶中事先已 经加入 50mL 冷盐酸并通过氮气充分除氧。使用与样 品一致的分析测试步骤,测得的回收率见表 1。标液 的浓度在 0.390-4.680 µmol S/g (DW)之间,测得的回 收率在 85.6%—104.3%之间(n=16)、均值为 95.2% (表 1),表明该方法的回收测定 H<sub>2</sub>S 的效果较好。

方法空白是在未加沉积物的反应瓶中,通过加入 冷盐酸等一系列完全依照样品的前处理和分析测试 步骤来最终测定的。方法的检出限为方法空白标准偏 差的 3 倍计算而得。该实验方法检出限较低,为 0.009µmol S/g (DW),方法空白为 0.002 µmol S/g (DW) (n=12), 重复样的相对偏差小于 20.1%。

Tab.1      Results of the recovery test with sulfide standard solutions				
相当于 AVS 含量 (µmol S/g, DW)	回收率(%)	样品量(n)		
0.390	$94.3\pm1.4$	3		
0.960	$95.2\pm4.7$	4		
1.130	$85.6\pm7.7$	2		
1.910	$104.1\pm0.2$	4		
2.250	$87.2\pm0.2$	2		
4.680	100.1	1		
平均	95.2 ± 7.3	16		

使用硫标液进行回收率测试的结果

使用硫标液浓度计算所得相当于 AVS 含量(假设沉积物干重 为 2g)

#### 渤海湾和莱州湾沉积物的测试结果 3

应用该实验方法,测试了渤海湾和莱州湾的近岸

样品共 126 个,其中包括六个近岸功能区(包括排污 河口、养殖区、港口、湿地等)、莱州湾和渤海湾中 部的样品。126 个沉积物当中,AVS 含量低于 0.6μmol/g (DW)的沉积物占95 个,为75%,可直接 采用10mL的吸收液直接测定。剩余的25%显色较深、 吸光度超过10mL工作曲线范围的样品中,23 个稀释 至100mL后,可应用100mL的标准曲线进行定量测 定,其中有8个超过100mL的工作曲线范围,最后 通过再稀释10倍进行了定量测定。这批样品中AVS 含量最高为5.821μmol/g (DW),其中有20个样品未 超出检测限,即AVS含量小于0.009μmol/g (DW), 主要来自莱州湾和黄河湿地。该批样品的AVS含量 分布频率见图3所示。





Fig 3 The distribution frequency of measured AVS concentrations for 126 samples in Bohai and Laizhou Bays

### 4 讨论

我国从 90 时代开始展开对 AVS 的研究(马德毅 等,1997),目前采用较多的测试方法是氮载气冷法和 碘量法联用(江志华等,2005;武倩倩等,2007)。胡蕾 等(2009)在研究东海近岸沉积物时提到因为沉积物 AVS 含量偏低,故而使用了亚甲基蓝比色法进行测 定。Gao 等(2013)在研究莱州湾沉积物时采用了扩散 法进行前处理,然后用碘量法加以测定。尹洪斌等 (2008)将扩散法和亚甲基蓝比色法进行联用,但他们 采用将吸收液振荡、超声使吸收溶液成为均匀的液 体,再从中取适量液体用亚甲基兰比色法测定 AVS 的含量。当吸收液中硫离子含量较高时,会产生硫化 锌(ZnS)的白色沉淀,所以其振荡超声的目的是为使 该沉淀混合均匀。但在实际操作中我们发现,当液体 中有较多 ZnS 沉淀生成时,部分沉淀吸附在管壁上, 振荡超声的步骤较难使其完全脱吸附,同时超声过 程必须将沉淀分解成极细小的悬浮颗粒物,否则也 较难做到均匀取样,这种情况下取出的部分吸收液 不能代表总体硫离子的含量。本研究通过一组对比 实验发现,本实验方法的回收率高于尹洪斌等(2008) 使用的方法,后者的回收率偏低,仅为22.2%—49.6% (表2)。

表 2 本实验方法与尹洪斌等(2008)实验方法的回收率对比 Tab.2 The comparison of recoveries between the analytical method used in Yin *et al.*(2008) and our method

不同方法	样品量(n)	硫浓度范围 (µmol/g, DW)	回收率(%)
本实验方法	8	0.230-7.020	85.1—102.4
尹洪斌等(2008)方法	6	0.230-7.020	22.2—49.6

AVS 是一个易变的硫化物相态,随着季节和氧化 还原环境等因素不断变化,但它主要是沉积物中细菌 有机碳降解的产物(Morse *et al*, 2004),因此在有机碳 含量较低、且非厌氧的环境中,AVS 的含量不应太高。 暨卫东(2011)通过 908 调查的 1480 个站点发现,我国 近岸(渤海、黄海、东海、南海)大片海域的有机碳(TOC) 含量偏低,平均值为 0.22%—0.71%,同时该调查测 得的四个季节表层沉积物的氧化还原电位(Eh)的均 值为 17—292mV,显示为弱还原或者氧化环境。根 据这组数据推断,我国近岸大部分海域的沉积物中 AVS 含量不应太高,这与我们在渤海湾和莱州湾调查 结果相仿。本研究所采用的 AVS 的分析方法应对中 国大陆近岸、或者 TOC 含量较低的海洋和湖泊沉积 物有一定的普适性。

### 5 结论

随着科学界对沉积物中金属生物毒性和可利用 性的重视,需对 AVS 这个重要参数进行常规监测和 研究,但 AVS 的测试方法较为复杂,费时费力,所 以不易对 AVS 进行常规监测。本研究在现有的实验 方法上进行改进,提出了一个能够快速、准确的测定 沉积物中 AVS 的实验方法。经过实验室测试,发现 该方法的空白低、回收率好,且简单易行,可用于大 批量样品的处理和测定,同时,该方法特别适用于测 试 AVS 含量较低的海洋或者湖泊的沉积物样品。调 查显示,我国近岸海域 TOC 含量偏低,AVS 含量也 可能不高,当 AVS 和 TOC 含量偏低,AVS 含量也 可能不高,当 AVS 和 TOC 含量同时偏低时,沉积物 中重金属的自由离子可因缺少控制其活性的相态而 含量升高,导致其生物毒性升高(Besser *et al*, 2008; Campana *et al*, 2013)。在这种情况下,更需要使用 EqP Model 对沉积物中重金属的毒性进行有针对性的评价。该 AVS 分析方法的建立有助于推动我国近岸沉积物中重金属生物毒性的研究。

### 参考文献

- 马德毅,王菊英,闫启仑等,1997.酸溶硫化物(AVS)对沉积物-孔隙水系统中二价有毒金属化学活动性的影响.海洋学报,19(5):83—90
- 尹洪斌,范成新,蔡永久,2008. 太湖表层沉积物 AVS 与 SEM 分布特征及相互关系. 湖泊科学,20(5):585—590
- 江志华,马启敏,王修林等,2005. 渤海湾北部海域沉积物酸 可挥发性硫(AVS)的研究. 海洋环境科学,24(3):6—8
- 李 力,马德毅,2012.应用生物配体模型评价海洋沉积物重 金属毒性的研究进展.海洋环境科学,31(5):758—764
- 利 锋,温琰茂,朱娉婷等,2008. 污染沉积物 AVS 对水丝蚓
  体 内 重 金 属 积 累 的 影 响.环境 科 学 学 报,28(11):
  2250—2257
- 武倩倩,马启敏,王继纲等,2007. 黄河口近岸海域沉积物酸 可挥发性硫化物(AVS)的研究.海洋环境科学,26(2): 126—129
- 胡 蕾,刘素美,任景玲等,2009.东海近岸沉积物中酸可挥 发性硫化物的分布研究.海洋环境科学,28(5):482—286
- 韩建波,马德毅,闫启仑等,2003.海洋沉积物中 Zn 对底栖端 足类生物的毒性.环境科学,24(6):101—105
- 暨卫东,2011. 中国近海海洋环境质量现状与背景值研究. 北 京:海洋出版社,304
- Adams W J, Kimerle R A, Barnett J W, 1992. Sediment quality and aquatic life assessment. Environmental Science & Technology, 26(10): 1865–1875
- Besser J M, Brumbaugh W G, Ivey C D et al, 2008. Biological and chemical characterization of metal bioavailability in sediments from Lake Roosevelt, Columbia River, Washington, USA. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 54(4): 557–570
- Brouwer H, Murphy T P, 1994. Diffusion method for the determination of acid-volatile sulfides (AVS) in sediment. Environmental Toxicology and Chemistry, 13(8): 1273—1275
- Campana O, Blasco J, Simpson S L, 2013. Demonstrating the appropriateness of developing sediment quality guidelines based on sediment geochemical properties. Environmental Science & Technology, 47(13): 7483—7489

- Cline J D, 1969. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. Limnology and Oceanography, 14(3): 454-458
- Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J *et al*, 1990. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. Environmental Toxicology and Chemistry, 9(12): 1487–1502
- Di Toro D, McGrath J A, Hansen D J *et al*, 2005. Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model: methodology and initial application. Environmental Toxicology and Chemistry, 24(10): 2410–2427
- Gao X L, Li P M, Chen C A, 2013. Assessment of sediment quality in two important areas of mariculture in the Bohai Sea and the northern Yellow Sea based on acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metal results. Marine Pollution Bulletin, 72(1): 281–288
- Hsieh Y P, Yang C H, 1989. Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments. Limnology and Oceanography, 34(6): 1126-1130
- Leonard E N, Cotter A M, Ankley G T, 1996. Modified diffusion method for analysis of acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals in freshwater sediment. Environmental Toxicology and Chemistry, 15(9): 1479–1481
- Morse J W, Millero F J, Cornwell J C *et al*, 1987. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. Earth-Science Reviews, 24(1): 1–42
- Morse J W, Rickard D, 2004. Peer reviewed: chemical dynamics of sedimentary acid volatile sulfide. Environmental Science & Technology, 38(7): 131A—136A
- Pesch C E, Hansen D J, Boothman W S et al, 1995. The role of acid-volatile sulfide and interstitial water metal concentrations in determining bioavailability of cadmium and nickel from contaminated sediments to the marine polychaete *Neanthes arenaceodentata*. Environmental Toxicology and Chemistry, 14(1): 129–141
- Swartz R C, Ditsworth G R, Schults D W et al, 1985. Sediment toxicity to a marine infaunal amphipod: cadmium and its interaction with sewage sludge. Marine Environmental Research, 18(2): 133—153
- Van Griethuysen C, Gillissen F, Koelmans A A, 2002. Measuring acid volatile sulphide in floodplain lake sediments: effect of reaction time, sample size and aeration. Chemosphere, 47(4): 395—400
- Vink J P M, 2002. Measurement of heavy metal speciation over redox gradients in natural water-sediment interfaces and implications for uptake by benthic organisms. Environmental Science & Technology, 36(23): 5160—5138

### ANALYTICAL METHOD OF ACID VOLATLE SULFIDE IN SEDIMENT

LI Li, WANG Xiao-Jing, LIU Ji-Hua

(The First Institute of Oceanography, Qingdao 266061, China)

**Abstract** Acid volatile sulfide (AVS) is a key parameter in assessing metal toxicity in sediment. AVS is easy to be affected by the redox environment. Therefore, the requirement on the analysis is very strict. In the past, the AVS analysis is laborious, and cannot be applied for regular monitoring work or for analyzing sediments with relatively low AVS content. Based on current available methods, we established a new analytical method by combining diffusion method with colorimetric method, which is suitable for marine or lake sediments with relatively low AVS contents. The recovery, blank, and replication of this analytical method have been assessed and the results showed that the method can provide quick and accurate measurements for a large batch of samples. Having analyzed over a hundred samples in Bohai and Laizhou Bays using this method, we found that about 75% samples had AVS concentration lower than 0.6  $\mu$ mol/g (DW). The total organic carbon content in the sediments of Chinese coast is relatively low, and the AVS contents may also be low. Therefore, this method may be applicable for assessing metal toxicity in coastal sediments in China. The establishment of this analytical method offers an easy way for assessing sediment toxicity in the sediments.

Key words heavy metals; sediments; acid volatile sulfide; analytical method