

沉积物充气过程对锌的影响¹⁾

贾振邦

林健枝 吕丰伟

(北京大学城市与环境学系, 北京, 100871) (香港中文大学地理学系, 香港)

摘 要

在缺氧沉积物中, 酸可挥发硫 (AVS) 是总硫含量中的一个活性最大的部分, 它控制着还原状态沉积物内孔隙水的重金属浓度又通过与重金属形成硫化物, 影响着沉积物中重金属的形态。现已证明, AVS 与重金属反应是重要方面, AVS 的变化来自人类活动 (疏浚河道和港口) 和自然现象 (风暴的沉积物再悬浮的化学变化)。本研究通过对香港河流和海湾沉积物 32d 的连续充气实验, 探索硫含量变化对 Zn 的影响。结果表明: 沉积物充分氧化过程引起 AVS 的迅速减少, 同时, Zn、 E_h 、DO、pH 也发生了明显的变化趋势。

关键词: 香港, 沉积物, 酸可挥发硫, 锌, 充气。

水体中重金属的潜在生态危害取决于游离金属离子的浓度, 而且沉积物的生物毒性与其孔隙水中的有毒金属活性成正比^[1]。在水-沉积物系统中, 在液态和固态之间存在着非常复杂的物理、化学和生物学过程, 而其变化依赖于沉积物的来源与构成^[2]。沉积物中重金属的浓度与生物有效性受多种因素影响。酸碱度可以影响重金属化合物的溶解度, 同时也能左右重金属与胶体和有机物等的络合吸附等反应的平衡; 氧化还原电位直接影响重金属离子和重金属化合物的价态; 溶解氧的含量能影响水体中的氧化-还原电位, 使重金属或其化合物以不同的价态存在; 总有机碳含有大量的功能团, 对吸附络合或螯合重金属扮演了重要角色; 不同形态的重金属有不同的环境行为和生物效应, 铁锰氧化物结合态的重金属在还原条件下可为生物所利用; 尤其是在缺氧沉积物中, 酸可挥发硫是总硫含量中一个活性最大的组分, 它主要包含新近沉积下来的硫化物, 控制着还原态沉积物内孔隙水的重金属浓度, 又通过与重金属形成硫化物, 影响着沉积物中重金属的形态^[3]。因此, 沉积物中酸可挥发硫与重金属的反应已被证明是重要方面。

本研究通过对沉积物连续 32d 的充气氧化实验, 探索氧化条件下沉积物中硫的变化对金属 Zn 的影响作用。研究结果表明, 沉积物通过充气氧化后, 沉积物中的 AVS 被迅速氧化、减少, 同时, 被溶解的金属浓度增加, 不断向水中释放。 E_h 和 DO 的变化趋势相同, 在实验的最初阶段 (前几天) 其值变化很大, 然后保持在一个稳定的水平值。pH 的变化也有很好的规律, 即由迅速下降到保持平衡。

1) 香港中文大学联合书院资助项目。

1 实验部分

1.1 样品采集

根据香港河流污染的实际情况，考虑到实验过程中污染物的变化趋势与可比性，我们选择了具有代表性的两条河流。

本项研究所使用的 5 个沉积物样品分别取自香港的城门河（2 个），林村河（1 个）和吐露港（2 个）。采样点分布见图 1。所有沉积物采样深度大约 10cm，在采集沉积物样品的同时，采集深层水样，以配制实验所用的泥浆。实验开始之前，所有样品都贮藏在 4℃ 的冷藏箱内。

1.2 研究方法

用同一采样点采集的沉积物和水按一定比例制备实验所需要的泥浆。为使泥浆充分氧化和组分均匀，实验开始后连续搅拌和通气，始终保持沉积物的悬浮状态。沉积物的充气氧化条件见表 1。

根据实验设计方案，定期连续采集充气氧化后的泥浆样品进行有关项目的测试分析，实验周期为 32d。

分析项目包括 pH， E_h ，DO，AVS，SEM 和重金属的有关形态。根据香港地表水重金属污染的实际情况，选择沉积物中具有代表性的金属 Zn，研究其在氧化过程中的变化。

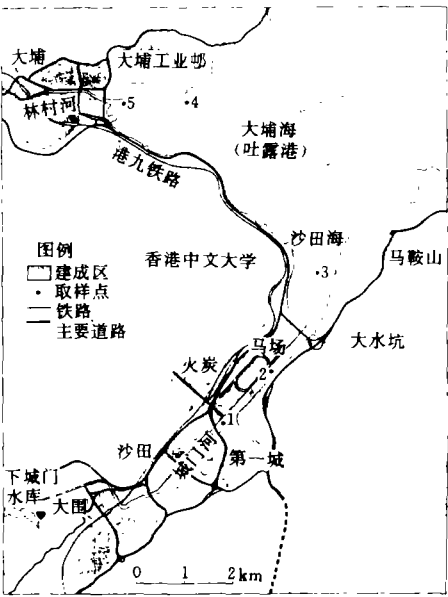


图 1 采样点分布图

Fig. 1 The map of samples location

表 1 沉积物充气氧化实验条件

Table 1 Sediment aeration experiment conditions

采样点	泥浆浓度/g (干重沉积物)	AVS/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	充气量/ $\text{cm}^3\cdot\text{min}$	转数/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	实验温度/ $^{\circ}\text{C}$
1	158.3	1958.37	4000	150	20 ± 3
2	206.9	626.46	4000	150	20 ± 3
3	133.8	1815.79	4000	150	20 ± 3
4	128.8	3809.86	4000	150	20 ± 3
5	278.4	1653.46	4000	150	20 ± 3
					30 ± 3

1.3 实验方法

按实验设计方案，每次从 5 个实验容器中取 2 份样品。一份样品做酸可挥发硫

(AVS) 和酸化过程中同时释放的金属 (SEM) 的实验; 另一份做重金属化学形态的实验. AVS 和 SEM 的实验采用硫化物抗氧化缓冲剂 (SAOB) 与离子选择电极法^[4]. 重金属化学形态实验方法采取逐级提取法^[5].

2 结果与讨论

5 个采样点沉积物的监测、分析结果见图 2. 沉积物在充气氧化条件下, pH, E_h , DO, AVS, SEM 和 Zn 的化学形态都发生了变化, 而且都具有相同的变化趋势.

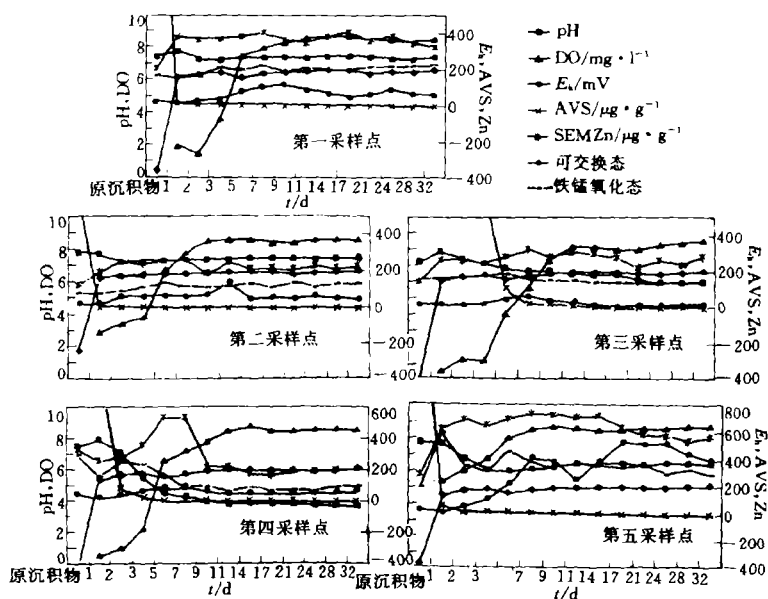


图 2 采样点监测结果

Fig. 2 The determination results of sample

pH 值随着充气时间的延长其值减小. 第一采样点和第二采样点样品属河流样品 (城门河), 其 pH 值变化范围不大, 从 pH7.8 减少到 pH7.5. 而第三、第四、第五采样点的样品属海湾样品 (吐露港), 其 pH 值变化范围较大, 第四采样点尤为突出. 第三采样点样品的 pH 值从 7.9 减小到 6.0, 第五采样点的 pH 值从 7.7 减小到 6.4, 从弱碱性变化为弱酸性. 第四采样点的 pH 值从 7.9 降低到 3.7, 从弱碱性变化为强酸性. 最初的 1—2d 内, pH 值变化较大, 然后趋于平稳. 其结果表明还原条件下的沉积物在充气作用下发生氧化过程, 并在一定的时间内保持其稳定状态.

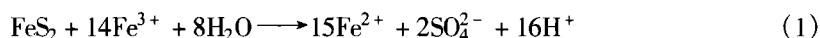
在充气条件下, DO 浓度的增长变化较快. 从最初的 $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 至 10d 之后达到饱和状态 $8.6\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. 实验系统中 DO 的含量变化取决于沉积物氧消耗的比率, 同时也决定于充气过程中从大气中溶入实验体系的氧量, 以及实验温度. 在本次实验中充气量和温

度基本控制在同一条件下,因此,各采样点样品 DO 的变化与沉积物本身的性质有关。

原沉积物(充气实验前的河流、海湾沉积物)中 E_h 值一般为 -239mV 至 -408mV 。充气实验后 E_h 值迅速从负值变为正值(由还原环境变为氧化环境),并逐渐趋于稳定状态(由最初的 138mV 至 202mV 左右)。

在沉积物充气实验系统中,AVS 的变化最迅速。在实验的第 1d,第一采样点样品的 AVS 就由 $1958\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 被迅速氧化为 $11\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,5d 以后基本被全部氧化;第二采样点样品的 AVS 由 $626\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 被快速氧化为 $2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,3d 后基本全部氧化;第三采样点样品的 AVS 由 $1816\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 被迅速氧化为 $18\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,17d 以后基本被全部氧化;第四采样点样品的 AVS 由 $3810\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 被迅速氧化为 $26\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,5d 之后 AVS 全部消失;第五采样点样品的 AVS 由 $1653\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 被快速氧化为 $67\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,2d 以后逐渐被氧化直至第 21d 基本被全部氧化。上述分析表明,第三点和第五点的 AVS 变化(递减)不及第一点、第二点和第四点迅速。这与沉积物的粒度和含水量有关。前者粗颗粒物多,含水量少,在充气、搅拌过程中,总有少量沉积物下沉,使其不能充分氧化,因此,总有少量硫缓慢释出。

前面曾经提到 AVS 是总硫含量中活性最大的组分,它包括新近沉积下来的硫化物,例如 FeS 和 FeS_2 ,其氧化过程按下列公式进行^[1]:



沉积物中硫被氧化,含量迅速减少;同时产生大量的酸,释放进入水中,使实验体系中的 pH 值降低。硫全部被氧化后,pH 值几乎接近平衡(最小值)。

酸可挥发硫(AVS)控制着重金属 Zn 的浓度,本项研究再一次证明 AVS 与重金属反应是重要的方面。第一采样点原沉积物样品中 AVS 为 $1958\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,其 SEM Zn 浓度是 $206\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,充气氧化过程中 AVS 含量迅速下降,SEM Zn 逐渐增加,经过 7d 的氧化过程,当 AVS 含量接近 0 时,SEM Zn 浓度达到高峰 $402\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,然后趋于稳定。第二采样点原沉积物样品中 AVS 为 $626\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,其 SEM Zn 浓度是 $126\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,充气氧化至第 7d 时,AVS 接近 0,SEM Zn 浓度的峰值为 $264\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。第三采样点原沉积物样品中 AVS 为 $1816\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,其 SEM Zn 浓度是 $136\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,当充气氧化至第 7d 时,AVS 含量为 $18\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,SEM Zn 浓度峰值是 $321\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。第四采样点原沉积物样品中 AVS 为 $3810\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,其 SEM Zn 浓度是 $330\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,充气氧化至第 7d,AVS 接近 0 时,SEM 的峰值为 $538\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。第五采样点原沉积物样品中 AVS 含量为 $1653\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,其 SEM Zn 浓度是 $290\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,当充气氧化至第 7d 时,AVS 的含量为 $12\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,SEM Zn 浓度的峰值是 $739\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

上述实验结果的趋势基本一致,当 AVS 含量高时,SEM Zn 浓度相对较低,此时 Zn 被硫化物束缚,Zn 以硫化物形式存在。当充气氧化后,AVS 含量减少直至为 0,Zn 浓度逐渐增加,直至高峰值。

在制约 Zn 浓度方面,水合铁锰(Fe-Mn)氧化物也是重要的。充气氧化的作用使水合 Fe-Mn 氧化物增加,其结果导致 Zn 浓度增加。在充气氧化过程中,第一采样点样品中的水合铁锰氧化物态的 Zn 浓度从 $161\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升至 $224\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;第二采样点样品中的水合铁锰氧化物态 Zn 浓度从 $77\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升至 $137\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;第三采样点样品中的水合铁

锰氧化物态 Zn 浓度从 $150\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升至 $189\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 第四采样点样品中的水合铁锰氧化物态 Zn 浓度从 $196\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升至 $239\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 第五采样点样品中的水合铁锰氧化物态 Zn 浓度从 $203\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升至 $378\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。上述结果表明, 通过硫的氧化作用, 沉积的 Fe、Mn 被迁移转入水合氧化物, 形成水合铁锰氧化物, 其组成影响控制 Zn 的变化。

在充气氧化系统中, 随着 pH 值降低, E_h 值和 DO 含量增加, 水中的 (可交换态) Zn 浓度逐渐上升, 最终趋于平稳。第一采样点样品中的 Zn 浓度从第 1d 的 $7\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升到第 9d 的 $115\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 第二采样点样品中的 Zn 浓度从第 1d 的 $8\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升至第 11d 的 $137\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 第三采样点样品中的 Zn 浓度从第 1d 的 $20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升至第 7d 的 $68\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 第四采样点样品中的 Zn 浓度从第 1d 的 $19\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升至第 7d 的 $88\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 第五采样点样品中的 Zn 浓度从第 1d 的 $15\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升至第 17d 的 $531\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其结果表明, 由于实验系统 pH 值的变化 (从弱碱到弱酸或强酸), 氧化还原电位和溶解氧的变化 (从还原环境到氧化环境), 沉积物中的 Zn 被氧化并释放到水中, 使水中 Zn 浓度逐渐增大, 是原水中 Zn 浓度的 3 倍至 35 倍。当 pH 降至最低点, DO 达到饱和时, 水中 Zn 浓度趋于稳定。

3 结论

本项研究结果表明, 在充气条件下 AVS 迅速被氧化。随着 AVS 的氧化, pH 值逐渐降低, 溶解的 Zn 浓度增加, 达到高峰值后, 趋于稳定。其结果证明, 沉积物中 AVS 是制约 Zn 的重要因素。从生态意义上讲, AVS 控制着 Zn 的毒性。同时, 通过硫的氧化作用, 沉积物中 Fe、Mn 被迁移转入其水合氧化物, 形成 Fe-Mn 水合氧化物, 其组成影响着 Zn 的浓度变化。本项研究在疏浚河道、填海造田、海洋倾废活动中, 探索重金属的释放与其潜在生态危害方面有一定的应用价值。

致谢: 在采集样品和设计实验装置时得到香港中文大学地理学系的杜仕流先生、杨锦荣先生和苏颖华小姐的多方帮助, 在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Zhuang Yuanyu, Effect of Aeration of Sediment on Cadmium Binding. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1994, 13 (5): 717—724
- [2] Allen H E, The Significance of Trace Metal Speciation for Water, Sediment and Soil Quality Criteria and Standards. *Sci. Total. Environ.* 1993, Suppl.: 23—45
- [3] Dominic M. Di Toro, Toxicity of Cadmium in Sediments: the Role of Acid Volatile Sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, 9 (1): 1487—1502
- [4] 贾振邦等, 酸可挥发硫对香港河流沉积物中重金属的毒性作用. 北京大学学报 (自然科学版), 1998, 34 (2—3): 379—386
- [5] Tessier A, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.*, 1979, 5 (7): 845—851

1998 年 12 月 23 日收到。

EFFECT OF AERATION OF HONG KONG SEDIMENT OF RIVERS, BAY ON ZINC BINDING

Jia Zhenbang

(The Urban and Environmental Science Department of Peking University, Beijing, 100871)

Lam Kinche Lü Fengwei

(The Geography Department of Chinese University of Hong Kong, Hong Kong)

ABSTRACT

Acid-volatile sulfide (AVS) has been shown to be the part of activity the largest of total sulfide content in anoxic sediments. Acid-volatile sulfide (AVS) controls concentration of heavy metals in pore water of reduction phase sediments and it form sulfide with heavy metals again, and effects shape of heavy metals in sediments. Study has been proven to be the dominant phase AVS reacting with heavy metals. Change of AVS can occur either through human activities, such as dredging waterways and harbors, or by natural phenomenon, such as resuspension due to storms and changes in sediment chemistry. The study passed a series of laboratory aeration experiments for 32 days, effect of probe the change of sulfide content on zinc. The result shows: aeration of sediments results in rapid decrease of the AVS. At the same time, Zn, E_h , Do, pH happened clear change trend again.

Keywords: Hong Kong, sediment, zinc, AVS, aeration.