

The Source Analysis of Sedimentary Sulfide in the Urban Polluted River

Feng LI¹, Yanmao WEN², Weiwei SONG³, Mingwei SONG²

¹*School of civil engineering and transportation South China University of Technology, National Key Laboratory of Subtropical Architecture Science, Guangzhou, 510630, China,*

²*School of Environmental Science and Engineering Sun Yat-sen University, Guangzhou, China, 510275, China*

³*South China Institute of Environmental Sciences, Guangzhou, China, 510655, China*

Email: Hjlifeng@scut.edu.cn

Abstract: Sedimentary sulfide plays an important role in biogeochemical cycle of water bodies, but it also is a main internal pollutant in urban polluted rivers. One of the urban river in Pearl River Delta-Foshan Waterway was selected as the study object in order to obtain the concentration and distribution regularity of sedimentary sulfide, furthermore the source of it was analysed. The results show that range of sedimentary sulfide concentration of Foshan Waterway is 225.353~5981.695 mg/kg, and the average 2776.445 mg/kg, which is at the same level to other civil cities such as Nanjing, Suzhou, Wuxi and Chengdu. But the sulfide concentration is 4.63 times as the national standard(GB18668-2002), indicating that high levels of sedimentary sulfide in urban rivers is a common problem in China. Range of organic carbon in surface sediment is 1.20%~8.41%, and the average 4.38%. The relationship between organic carbon and sedimentary sulfide has not yet reached significant levels ($r = 0.499$, $p = 0.082$). The reason of high level of sedimentary sulfide in urban rivers is that sulphate carried by industrial wastewater, domestic sewage and runoff is reduced to sulfide by SRB and then deposit.

Keywords: sediment; sedimentary sulfide; urban polluted river; source analysis

城市污染河道沉积硫化物来源分析

利 锋¹, 温琰茂², 宋巍巍³, 宋明伟²

¹华南理工大学土木与交通学院, 亚热带建筑科学国家重点实验室, 广州, 中国, 510630

²中山大学环境科学与工程学院, 广州, 中国, 510275

³环境保护部华南环境科学研究所, 广州, 中国, 510655

Email: Hjlifeng@scut.edu.cn

摘 要: 沉积硫化物在水体生物地球化学循环中具有重要的作用, 但也是城市河道主要内源污染物。以珠江三角洲—城市污染河道—佛山水道为对象, 对沉积硫化物含量水平及分布规律进行研究, 并分析其来源。实验结果表明佛山水道沉积硫化物 225.353~5981.695 mg/kg, 均值为 2776.445 mg/kg, 中游>下游>上游, 含量水平与南京、苏州、无锡及成都等城市河道处于同一水平, 但却是国家标准(GB18668-2002)最高限值(600 mg/kg)的 4.63 倍, 表明城市河道硫化物含量过高在中国是普遍问题, 造成的负面影响值得关注。佛山水道有机质为 1.20%~8.41%, 均值为 4.38%, 沉积硫化物与有机质之间的相关关系尚未达到显著程度 ($r = 0.499$, $p = 0.082$)。沉积硫化物来源为工业废水、生活污水及雨水径流; 水中携带的硫酸盐进入佛山水道后, 在厌氧且富含有机质的沉积物-水界面被 SRB 还原为不溶的硫化物沉积下来。

关键词: 沉积物; 城市污染河道; 硫化物; 来源分析

1 引言

城市河道沉积物污染是全球范围的环境问题^[1]。

Support by China Postdoctoral Science Foundation (20090460766)
and Guangdong Nature Science Foundation (9151401501000015).

沉积物污染具有特殊性: 沉积物既是污染物的“汇”又是“源”。当水中污染物浓度高时, 大量污染物沉降在沉积物中, 此时沉积物是污染物的“汇”, 当排污得到控制, 水质较好时, 沉积物中的污染物质会

不断向上覆水释放,形成次生污染源^[2]。因此,即使在污染源得到较好控制的国家(如美国),沉积物对水质的污染也是一个棘手问题^[3]。

沉积硫化物在水体生物地球化学循环中具有重要的作用:硫是控制水体沉积相氧化还原体系的重要元素之一,硫酸盐还原及硫离子的氧化会影响水体的缓冲能力,并且沉积物硫化物含量对重金属在水相与沉积相间的分配行为有决定性影响^[4]。在缺氧水体中,大多数重金属与硫化物反应生成难溶的金属硫化物,降低了水体重金属的生物毒性^[5]。沉积硫化物对水体磷的迁移转化及厌氧氨氧化也有重要作用^[6]。污染河道中的硫化物对水体环境具有较大威胁,是城市河道主要内源污染物:沉积硫化物是河道黑臭的主要诱因,并对水生生物的生存构成严重威胁^[7]。

目前针对污染河道沉积硫化物的专门研究很少,分析其来源的文献鲜见报道。基于此,本文以珠江三角洲典型城市污染河道—佛山水道为研究对象,在研究其含量水平及分布规律,剖析其来源,旨在为城市污染河道综合整治,特别是沉积物处置提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 研究区域

珠江三角洲地处中国广东,是中国经济最发达的地区之一,佛山市是珠江三角洲举足轻重的工业城市。佛山水道是流经佛山市中心的唯一河流,属北江(珠江水系三大干流之一)支流,其干流西起佛山市禅城区沙口,到沙尾桥与平洲水道汇合后流入珠江的后航道(珠江广州段),全长26.4km,河面宽45m~110m。沿途有多条河涌汇入佛山水道,最大的一条为佛山涌,长8.5km,河面宽18m~50m。历史上佛山水道对佛山的经济社会发展起重要作用,被誉为是佛山市的“母亲河”。自中国改革开放以来,佛山经济快速增长、人口急剧增加;由于市政设施建设滞后,大量工业废水及生活污水直接排入佛山水道,造成严重污染。对佛山水道的前期研究表明其污染较为严重^[8]。

2.2 采样

根据采样站位的设置原则,在综合考虑污染源位置及排污情况、支涌及闸坝位置、水质监测数据、水文及水动力条件、河道几何特征及沉积物初步勘察这5个方面的资料后,确定了13个采样站位,各站位的具体位置见图1。

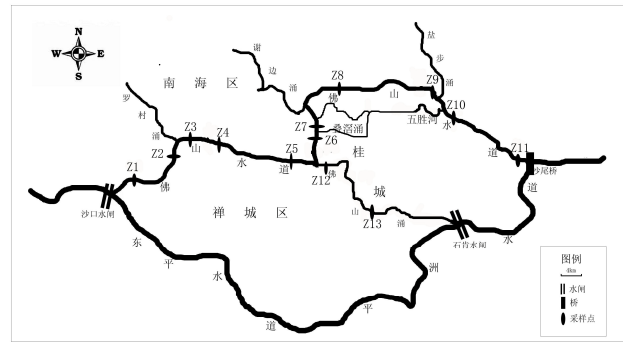


Figure 1. Locations of the sampling stations

图 1. 各采样站位置图

表层沉积物样品采集方法为:在大约4m²范围内,用自制柱状沉积物采样器采集3根柱状样,取表层10cm样品,置于预充N₂的聚乙烯样品袋中,现场密封保存,运回实验室后,0℃~4℃条件下原样保存,2周内测完相关指标(需要采用鲜样进行分析的指标如AVS等)。测完相关指标后的样品置于阴凉通风处风干。上覆水采集方法如下:用柱状采样器把表层沉积物和其上覆水一起采集至船上,静置30min后用虹吸管吸取离沉积物5cm~10cm之间的上覆水。

2.3 样品分析及数据处理

氧化还原电位测定采用便携式氧化还原电位计现场测量。溶解氧测定采用碘量法,现场加入MnSO₄和碱性碘化钾作固定剂,密封后带回实验室测量。风干沉积物样品经研磨后过100目尼龙筛,用HNO₃-HCl-H₂O₂法消解后(USEPA Method 3050B)以ICP测定沉积硫化物(Total sulfide, TS)含量^[9]。有机质含量(Organic carbon, OC)测定采用灼烧法:样品置马弗炉中(550℃, 3.5h),以灼烧前后重量差为烧失量(LOI), LOI乘以0.58即得到OC^[10]。

数据处理采用SPSS15.0与Excel2003。进行相关分析的数据处理步骤如下:先用SPSS非参数分析中的K-S法进行正态分布检验,对于满足正态分布的变量,采用pearson相关分析法,对于不满足正态分布的变量,则采用spearman相关分析法。

3 结果与讨论

3.1 佛山水道沉积硫化物含量

佛山水道TS沿程分布见图2,由图2可见,佛山水道表层沉积物TS含量表现为中游>下游>上游,

最高的是中游的 Z4 站位，次高的是中游的 Z7 站位，最低的是上游的 Z1 站位。TS 的范围为：7.028~186.549 μmol/g (225.353~5981.695 mg/kg)，均值为 86.588 μmol/g (2776.445 mg/kg)。表 1 比较了各个研究中得出的硫化物含量。由表 1 可见，佛山水道表层沉积硫化物含量与南京、苏州、无锡及成都等城市河道处于同一水平，但却是相关国家标准 (GB18668-2002) 规定的硫化物最高限值 (600mg/kg) 的 4.63 倍，表明城市河道硫化物含量过高在中国是普遍问题，造成的负面影响值得关注。

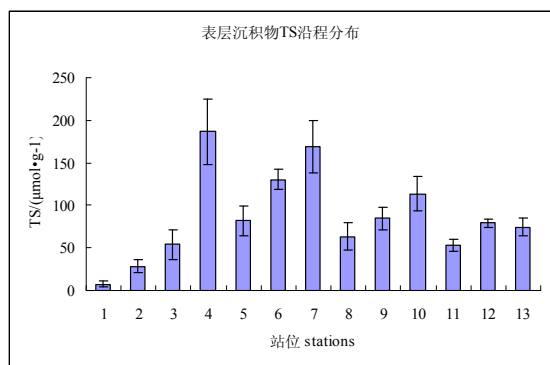


Figure 2. The concentration of sedimentary sulfide
图 2 佛山水道沉积硫化物含量

Table 1 Comparison of sedimentary sulfide

表1 沉积硫化物含量比较

| 地点 | TS mg/kg |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| 苏南城市河道 (包括南京、苏州和无锡) ^[7] | 沉积硫化物为 850.5-7538.3 |
| 成都府南河 ^[11] | 沉积硫化物为 1130~4970 |
| 国家标准(GB18668-2002)* | 沉积硫化物三类标准 ≤600；二类标准≤500；一类标准≤300 |
| 本研究 This study | 沉积硫化物为 225.353 ~ 5981.695，均值 2776.445 |

注：我国目前尚无淡水沉积物 TS 标准，以现行海洋沉积物质量国家标准代替

3.2 硫来源分析

综合相关研究结果^[2,4-6]，水体硫来源主要有以下几个途径：工业废水特别是硫酸盐废水的直接排放；生活污水排放；矿山开采和堆放过程中形成的高浓度酸性废水；农业含硫肥料的过度；酸沉降。佛山水道沿岸工厂较多，居民密集，且近些年来该地区酸雨比较普遍^[12]，故可推断其硫源主要是工农业废水及酸沉降。进入水体的硫化物主要以 SO₄²⁻ 的形式存在，需要在厌氧条件下才能为 SRB 还原为不溶的硫化物沉积

下来^[13]。表 2 为佛山水道沉积物和上覆水 Eh 与 DO 测定结果，由表 2 可见佛山水道水体基本处于厌氧及强还原状态，为沉积硫化物的生成提供了良好条件。因此，佛山水道沉积物硫化物含量偏高的原因在于：工业废水及生活污水中携带的硫酸盐及酸性降雨径流携带的硫化物，进入水体后，因佛山水道沉积物-水界面氧化还原电位较低，水中硫酸盐在 SRB(硫酸盐还原菌)作用下被有机质还原为硫化物，导致沉积硫化物的累积。

Table 2 The monitoring results of E_h and DO
表 2 沉积物和上覆水 E_h 与 DO 测定结果

| | Eh (沉积物) /mv | Eh (上覆水) /mv | DO (上覆水) /mg·L ⁻¹ |
|-----|--------------|--------------|------------------------------|
| Z1 | -13 | 46 | 3.3 |
| Z2 | -171 | -140 | 0 |
| Z3 | -107 | -15 | 0.2 |
| Z4 | -161 | -121 | 0 |
| Z5 | -142 | -124 | 0 |
| Z6 | -196 | -171 | 0 |
| Z7 | -152 | -131 | 0 |
| Z8 | -133 | -21 | 0.1 |
| Z9 | -155 | -117 | 0 |
| Z10 | -149 | -129 | 0 |
| Z11 | -103 | -20 | 0.1 |
| Z12 | -182 | -165 | 0 |
| Z13 | -137 | -19 | 0.1 |

3.3 沉积硫化物与有机质

佛山水道有机质含量见图 3，由图 3 可见，佛山水道有机质沿程分布与 TS 类似也表现出中游高、上下游低的特征。统计结果表明佛山水道表层沉积物有机质的范围为：1.20%~8.41%，最低值出现在 Z11 站位，最高值出现在 Z5 站位，均值为 4.38%。

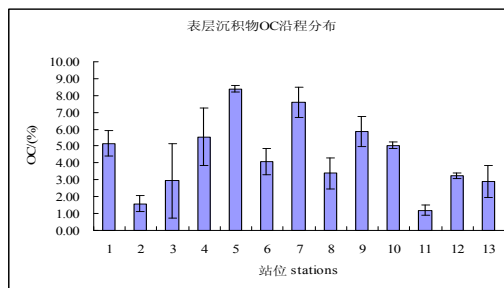
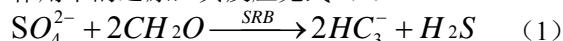


Figure 3. The concentration of OC
图 3 沉积有机质含量

不少研究^[4-6]认为沉积硫化物主要来自硫酸盐在

SRB 作用下的还原，其反应见式 (1)



式 (1) 中 CH_2O 代表有机质，从式 (1) 可见，随着有机质的减少，沉积硫化物增加，二者呈反向关系。这一关系在有些研究中得到了证实，例如文献[7]研究结果表明：苏南三城市河道沉积物中有机质与硫化物负相关。图 4 反映了佛山水道沉积物中有机质与硫化物的关系，由图 4 可见沉积硫化物与有机质具有一定的关系，但是相关分析结果表明它们之间的相关关系尚未达到显著的程度 ($r=0.499$, $p=0.082$)。这表明沉积硫化物与有机质的关系，可能受其他因素影响。

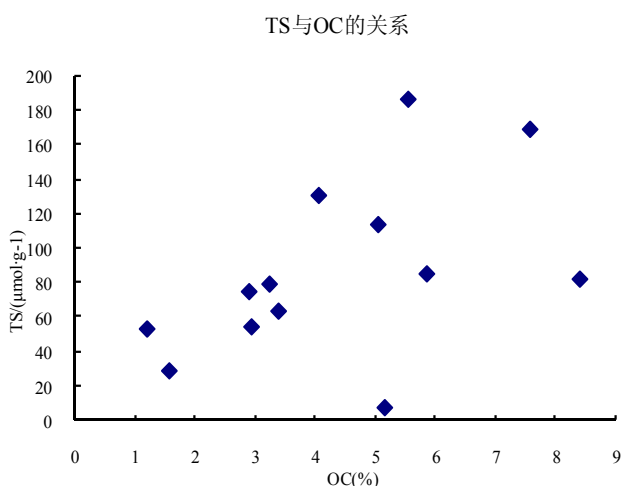


Figure 4. The relationship of sedimentary sulfide and OC
图 4 沉积硫化物与有机质的关系

4 结论

佛山水道表层沉积硫化物 225.353 ~ 5981.695 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，均值为 2776.445 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，含量水平与南京、苏州、无锡及成都等城市河道处于同一水平，但却是相关国家标准(GB18668-2002)规定的硫化物最高限值 (600 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的 4.63 倍。表层沉积物有机质为 1.20%~8.41%，均值为 4.38%，TS 与有机质之间的相关关系尚未达到显著的程度 ($r=0.499$, $p=0.082$)。硫化物含量偏高的原因在于：工业废水及生活污水中携带的硫酸盐进入水体后，在厌氧且富含有机质条件下被 SRB 还原为沉积硫。TS 与有机质具有一定的正向关系，但是它们之间的相关关系尚未达到显著的程度 ($r=0.499$, $p=0.082$)。

致谢

感谢朱娉婷、胡鹏杰、邹晓锦、黄海勇、戴睿志在采样和实验过程中给予帮助！

References (参考文献)

- [1] Kenshi K, Miho I, Hiroshi M, et al. Method for the estimation of the past illegal dumping recorded in a sediment core [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2007, 179, P197-206.
- [2] Eduardo D M, Susanne C, Almudena O, et al. Geochemical fingerprints and controls in the sediments of an urban river: River Manzanares, Madrid (Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 340, P137-148.
- [3] USEPA. 1998. EPA's contaminated sediment management strategy[R]. EPA-823-R-98-001. Washington, DC, USA: U.S. Environmental Protection Agency. P5-9.
- [4] Lamers LPM, Tomassen HBM, Roelofs JGM. Sulfate-Induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(2), P199-205.
- [5] Benoit J M, Gilmour C C, Mason R P, et al. Sulfide controls on mercury speciation and the bioavailability in sediment Pore Waters[J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33, P951-957.
- [6] Holmer M, Peter S. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review[J]. *Freshwater Biology*, 2001, 46, P431-451.
- [7] JIAO Tao. Study on the characteristic of sulfide occurrence and devulcanization process in the sediment and overlying water of urban channels[D]. Nanjing: Hohai University, 2007, P72-78 (Ch).
焦涛. 2007.城市河道沉积物—水体硫化物赋存特征及反硫化过程研究[D]. 南京: 河海大学. 72-78.
- [8] The Institute of Environmental Science of Sun Yat-sen University. The environmental impact assessment of dredging and sediment disposal engineering in Foshan Waterway[R]. Guangzhou, 2006, P142-147 (Ch).
中山大学环境科学研究所. 佛山水道环境疏浚及底泥处置工程环境影响报告书[R]. 广州, 2006, P142-147.
- [9] Van Griethuysen C, De Lange HJ, Van den Heuij M, et al. Temporal dynamics of AVS and SEM in sediment of shallow freshwater floodplain lakes[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(4), 632-642.
- [10] Yu K C, Tsal L J, Chen S H, et al. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments[J]. *Water Research*, 2001, 35(17), 4086-4094.
- [11] TIAN Naiqing. Phosphorus speciation and distribution at the sediment-water interface of FuNan River[D]. Chendu: Chengdu University of Technology, 2008, P25-29 (Ch).
田乃琴. 府南河沉积物-水界面磷的赋存状态及其分布[D]. 成都: 成都理工大学, 2008, P25-29.
- [12] HUANG Jinguo. Distribution of pH value of rainfall in atmosphere and causes of acid rain formation in Foshan City[J]. *Urban Environment and Urban Ecology*, 2003, 16(6), P228-230 (Ch).
黄金国. 佛山市区大气降水 pH 值的时空分布及酸雨成因[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 6(6), P228-230.
- [13] Morse J W, Rickard D. Chemical dynamics of sedimentary acid volatile sulfide[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38, P131-136.