

离心力对制备沉积物间隙水中化合物浓度的影响

朱 江¹ 周永欣² 葛 虹³ 徐立铭⁴ 张 扬³

(1. 中国地质大学工程学院, 武汉 430074; 2. 中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072; 3. 湖北省水产科学研究所, 武汉 430071; 4. 中国科学院武汉植物研究所, 武汉 430074)

摘要: 研究了离心力对间隙水化合物浓度的影响。将腐殖质掺入东湖沉积物样品, 按泥: 水 = 1: 4 (体积) 比室温下静置 30d, 随后掺入铜, 泥: 水 = 1: 4 (体积) 比静置 10d, 得到总有机碳含量在 1.47%—5.72%、铜含量在 120—2700mg/kg (干重) 的试验沉积物样品, 用离心法制备沉积物中的间隙水。离心参数为 3000r/min、5200r/min、9000r/min、10500r/min 和 12000r/min, 4℃ 下离心 20min。间隙水中化合物浓度分析表明, 随离心力升高, 间隙水中铜、铁、总有机碳(TOC) 含量逐渐降低, 钙的含量略有增加, 而锰的含量不受离心力变化的影响。根据上述分析结果, 确定在腐殖质对沉积物中铜的毒性影响研究中, 制备沉积物间隙水的适宜离心条件为: 12000r/min、4℃ 下离心 20min。

关键词: 沉积物; 间隙水; 离心力; 浓度

中图分类号: Q178.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3207(2003)05-0487-005

水体沉积物对水生态系统具有重要影响, 沉积物质量基准(SQC) 日益受到各国重视。目前, 建立 SQC 的途径多倾向于综合运用平衡分配法、表观阈值法、沉积物三合一法(Triad), 得到单一或多种化合物在沉积物中的数值型或响应型基准值。近年来, 我国学者对此进行了介绍和研究探索^[1-3]。

间隙水是沉积物毒性试验的重要试验相。常用制备间隙水的方法有离心法、挤压法、抽吸法和透析法等。有研究者对上述方法的利弊进行了比较研究^[4-6], 认为对多数化合物来说, 用离心法制备间隙水所得水中化合物浓度最高, 浓度值与平衡分配模式估算的结果最相近, 重现性好, 而且也是获取生物测试所需大量间隙水的简捷方法, 因此, 沉积物毒理学研究中多采用离心法获取间隙水。但是, 目前文献报道的离心条件(离心力、离心时间) 相差很大^[7-11]。虽然有报道认为离心力应根据颗粒物特性(大小、密度、黏度) 来选择, 可是, 离心条件这一获取间隙水的重要因素, 并没有在研究中受到普遍重视。

本文研究目的, 是以铜为污染物、腐殖质为有机碳源制备含有不同水平铜及总有机碳浓度的污染沉积物, 用离心法制备间隙水, 研究离心力对所制取间

隙水中化合物浓度的影响, 在此基础上确定制取间隙水的离心条件。

1 材料与方法

1.1 污染沉积物的制备 用彼得森采泥器采集东湖汉汤菱湖的沉积泥样, 根据泥样有关理化性质掺入不同量的铜及腐殖质, 获得含有一定铜和总有机碳浓度梯度的污染沉积物 A、B、C、D 四组。首先, 将不同量的腐殖质掺入底泥中, 振荡 30min (7Hz 82 型恒温振荡器), 按泥: 水 = 1: 4 体积比, 加入硬度为 80—100mg/L (以 CaCO₃ 计) 稀释水 (ASTM 配方), 室温条件下静置 30d^[12]。然后, 去除上覆水, 取底泥加入不同量的硫酸铜储备液 (1 × 10⁴mg/L), 振荡 30min, 按泥: 水 = 1: 4 体积比加入稀释水, 20℃ 左右条件下静置 10d^[1]。

1.2 离心法制取沉积物中间隙水 取上述 A—D 四组泥样, 分别以转速 3000r/min (1000g)、5200r/min (3000g)、9000r/min (5000g)、10500r/min (7000g) 和 12000r/min (9000g), 在 4℃ 下离心 20min (美国 DUPONT Sorvall RC28S 型超速冷冻离心机), 所得上清液即为间隙水。

1.3 化学分析 原子吸收火焰法 (WYX-402B 原子

收稿日期: 2002-11-13; 修订日期: 2002-12-30

基金项目: 农业部渔业环境基金资助; 长江渔业资源管理委员会基金资助

作者简介: 朱 江 (1968—), 男, 湖北省武汉市人; 现为中国地质大学环境工程专业博士

吸收分析仪) 直接测定间隙水中总铜、总铁、总锰、总钙的含量。底泥中金属含量的分析: 底泥烘干至恒重(60 ℃), 过 40 μ m 筛孔, 用 1: 1 浓硝酸/ 浓盐酸硝化 5—6h, 定容后用原子吸收火焰法测定。美国 DC-180 Carbon Analyzer 测定间隙水中总有机碳(TOC) 的含量。底泥中 TOC 的分析: 底泥样品烘干至恒重, 经 Pt-boat 称重(3—5mg) 后, 用上述仪器测定。

2 结果与分析

东湖汉港汤菱湖底泥中铜、总有机碳(TOC) 的本底值, 以及 A、B、C、D 四组人工污染沉积物中铜、TOC 测定值见表 1。

A—D 四组试验底泥, 间隙水中的总铜(Cu)、总铁(Fe)、总锰(Mn)、总钙(Ca)、总有机碳(TOC) 含量数据见表 2。

表 1 试验底泥中总有机碳(TOC)、铜含量的测定值
Tab.1 The measured values of TOC, Cu in the experimental sediments

样品编号 Sample No	A	B	C	D	东湖底泥 East Lake
TOC(%)	1. 50	2. 80	1. 80	3. 20	1. 68
铜 Copper ($\times 10^3$, mg/ kg 干重)	0. 12	0. 11	1. 08	1. 00	0. 02

表 2 不同离心速度下沉积物间隙水中化合物的浓度(mg/ L)
Tab.2 Compounds concentrations(mg/ L) in sediment interstitial water under various centrifugal speeds

化合物浓度 Compounds concentrations (mg/ L)	样品编号 Sample No	离 心 转 速(r/ min) Centrifugal Speeds				
		3000	5200	9000	10500	12000
Cu	A	0. 250	0. 125	0. 045	0. 050	0. 042
	B	0. 250	0. 223	0. 062	0. 062	0. 050
	C	0. 100	0. 050	0. 020	0. 025	0. 025
	D	0. 325	0. 213	0. 075	0. 070	0. 058
Fe	A	45. 0	42. 5	22. 5	17. 5	16. 5
	B	42. 0	36. 5	34. 5	29. 0	28. 5
	C	46. 0	40. 0	29. 0	29. 0	29. 0
	D	48. 5	44. 0	39. 0	39. 0	38. 5
Mn	A	8. 0	9. 2	9. 6	8. 4	9. 6
	B	22. 4	22. 8	22. 8	21. 6	22. 4
	C	11. 6	14. 0	14. 0	12. 8	11. 6
	D	19. 6	20. 8	21. 2	21. 2	20. 4
Ca	A	2. 14	2. 86	4. 28	4. 28	6. 43
	B	8. 21	12. 86	13. 21	13. 50	13. 57
	C	3. 93	5. 71	7. 86	7. 86	7. 14
	D	5. 00	6. 79	9. 64	10. 00	10. 71
TOC	A	32. 40	18. 51	12. 41	9. 80	9. 75
	B	37. 50	20. 57	14. 13	10. 70	10. 20
	C	29. 10	17. 30	10. 14	8. 50	8. 10
	D	34. 10	20. 62	14. 23	9. 80	9. 70

2.1 离心速度对间隙水中总铜浓度的影响

间隙水中总铜浓度与离心速度的关系曲线见图 1。

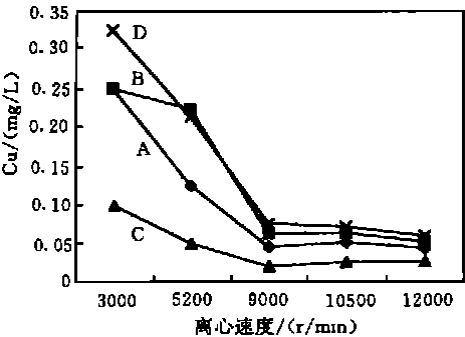


图 1 离心速度对间隙水中总铜浓度的影响
Fig. 1 Effect of centrifugal rate on total Cu concentration in IW
A, B, C, D 分别表示四组底泥, 图 1—5 同

由图 1 及表 2 可以看到, 间隙水中总铜的浓度随离心速度增加而下降。A—D 四组底泥, 5200r/min 下所获间隙水中总铜浓度为 3000r/min 下总铜浓度的 50%—90%, 当离心速度达 9000r/min 且继续增加时, 虽然间隙水中总铜浓度仍随离心速度增大而有所减少, 但其浓度变化幅度明显变小, 5000—12000r/min 条件下间隙水中总铜浓度为 3000r/min 条件下的 17%—25%, 并且 12000r/min 离心时的浓度仍比 10500r/min 的略低。说明离心法制取沉积物间隙水时, 间隙水中铜浓度受离心速度影响较大。

2.2 离心速度对间隙水中总铁浓度的影响

间隙水中总铁浓度与离心速度的关系曲线见图 2。

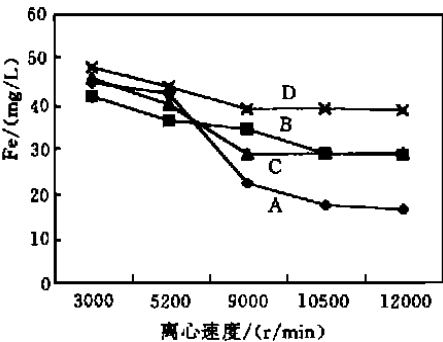


图 2 离心速度对间隙水中总铁浓度的影响
Fig. 2 Effect of centrifugal rate on total Fe concentration in IW

由图 2 及表 2 可以看出, 间隙水中总铁的浓度随离心速度增加而下降。B—D 三组底泥, 5200r/min 条件下所获间隙水中总铁浓度为 3000r/min 条件下总铁浓度的 87%—94%, 离心速度达 9000r/min 且继续增加时, 虽然间隙水中总铁浓度仍随离心速度增大而有所减少, 但其浓度变化幅度明显变小, 5200—

12000r/min 条件下所获间隙水中总铁浓度为 3000r/min 下的 63%—80%。说明离心法制取沉积物间隙水时, 间隙水中铁浓度受到离心速度一定影响。

2.3 离心速度对制取沉积物间隙水中总锰浓度的影响

由图 3 可以看出, 间隙水中锰的含量受离心速度的影响不明显。

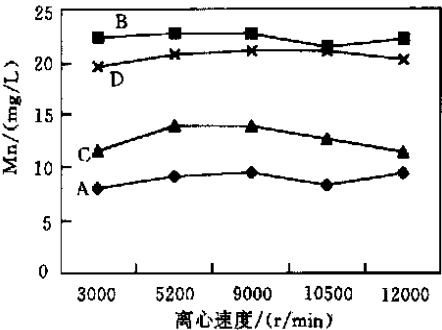


图 3 离心速度对间隙水中总锰浓度的影响
Fig. 3 Effect of concentration rate on total Mn concentration in IW

2.4 离心速度对制取沉积物间隙水中总钙浓度的影响

由图 4 可以看到, 间隙水中总钙的浓度随离心速度增加而略有增加, 当离心速度达 9000r/min 以上后, 间隙水中总钙浓度的变化幅度就不大。

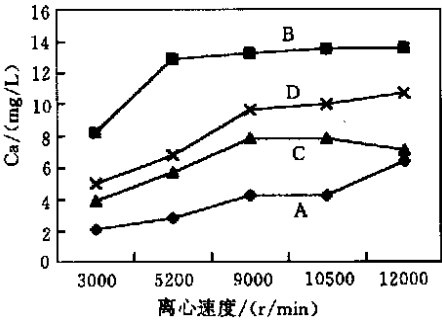


图 4 离心速度对间隙水中总钙浓度的影响
Fig. 4 Effect of centrifugal rate on total Ca concentration in IW

2.5 离心速度对制取沉积物间隙水中 TOC 含量的影响

由图 5 及表 2 可以看到, 间隙水中 TOC 的含量随离心速度增加而下降。其中 5200r/min 条件下所获间隙水中 TOC 含量为 3000r/min 条件下 TOC 含量的 54%—61%, 9000r/min 下 TOC 含量为 3000r/min 下的 34%—42%, 当离心速度达 10500r/min 且继续增加时, 虽然间隙水中 TOC 浓度仍随离心速度增大而有所减少, 但其浓度变化幅度明显变小, 10500r/min 和 12000r/min 条件下所获间隙水中 TOC 含量分

别为 3000r/min 条件下的 35%—42% 和 27%—31%, 并且 10500r/min 与 12000r/min 时 TOC 的含量基本接近。说明间隙水中 TOC 含量受离心速度影响较大, 并且在离心速度 10500r/min 以上时, TOC 的含量才基本保持稳定。

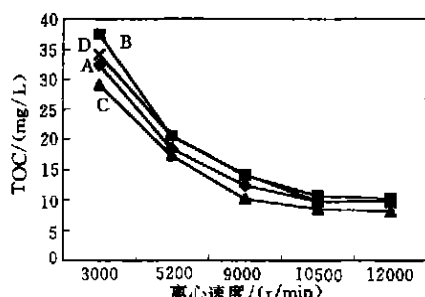


图 5 离心速度对间隙水中 TOC 浓度的影响

Fig. 5 Effect of centrifugal rate on TOC concentration in IW

3 讨论

离心法是目前制备间隙水较为理想的方法, 但采用的离心条件相差很大。例如: Ziegenfuss^[7] 离心 8936g、15min, Swartz^[8] 离心 2520g、15 min, Ankley^[9] 离心 4000g、45min。由于离心条件将直接影响所制备间隙水中化合物的浓度, 特别是对重金属和有机物的浓度产生影响, 因此一些学者对制取间隙水所用的离心条件进行了研究。

Adams^[13] 研究后显示离心速度 (7000、9000、11000、13000、15000、19000r/min) 对间隙水中可溶性钙、铁、锰浓度的影响不大, 而 Carignan^[4] 发现间隙水中可溶性铜、铁、锰和可溶性有机碳的浓度随离心力升高而下降, 并认为低速离心条件下, 离心法不能有效去除吸附有大量有机碳、铜、锌的颗粒物(或胶体)。Ankley^[6] 在研究离心速度对 Saginaw 河和 Keweenaw 河沉积物间隙水中化合物浓度的影响时, 亦发现间隙水中铜、铅、锌的浓度随离心速度的升高而下降, 但 Saginaw 河沉积物间隙水 DOC 随着离心速度的增加而增加, Keweenaw 河沉积物间隙水中 DOC 的浓度却与离心速度无关, 认为这可能与间隙水中 DOC 的溶度低而受离心速度影响不明显有关。Ankley^[6] 的结果除 DOC 外, 与 Carignan^[4] 的报道是一致的, 但与 Adams 的结果却不相同。

Ankley^[6] 在对两种离心速度所制取的 Keweenaw 河沉积物间隙水进行毒性试验后, 得到实际毒性单位, 再根据间隙水中各种金属的浓度计算预测毒性单位, 试验结果表明, 较高离心速度下所得间隙水的毒性实测值与预测值更为接近, 因此建议毒性试验

采用高速离心法获取间隙水。

本研究测得间隙水中总铜浓度 0.020—0.325mg/L (表 2), 总铁浓度为 16.5—46.0mg/L, TOC 的浓度为 8.10—37.50mg/L, 它们的浓度均随离心速度增加而下降, 这与 Ankley 和 Carignan 的结果基本一致, 其中, 铜受离心速度的影响最大, TOC 次之, 铁最小, 并且间隙水中锰的浓度与离心速度的关系不明显, 钙的浓度随离心速度增大而略有增加。

参考文献:

- [1] Hu W, Zhou Y X. The toxicity of copper spiked sediment to *Daphnia magna* [J]. *Acta Hydrobiologica sinica*. 1995, 19: 82—86. [胡炜, 周永欣. 铜污染沉积物对大型蚤的毒性研究. 水生生物学报, 1995, 19: 82—86]
- [2] Liu W X, Tang H X. Modification and optimization of current approaches for sediment quality criteria [J]. *China Environmental Science*. 1997, 17(3): 220—224. [刘文新, 汤鸿霄. 区域沉积物质量基准常用建立方法的改进与优化. 中国环境科学, 1997, 17(3): 220—224]
- [3] Wang L X, Chen J S, Hong S. The new advance of sediment quality criteria for heavy metals—The biological effect database based approach [J]. *Environmental Science and Technology*. 2001, 34: 4—8. [王立新, 陈静生, 洪松. 水体沉积物重金属质量基准研究新进展—生物效应数据库法. 环境科学与技术, 2001, 34: 4—8]
- [4] Carignan R, Rapin F, Tessier A. Sediment porewater sampling for metal analysis: a comparison of techniques [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49: 2493—2497
- [5] Schults D W, Ferraro S P, Smith L M, et al. A comparison of methods for collecting interstitial water for trace organic compounds and metal analysis [J]. *Water Res.*, 1992, 26: 989—995
- [6] Ankley G T, Schubauer Bergen M K. Comparison of techniques for the isolation of sediment pore water for toxicity testing [J]. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1994, 27: 507—519
- [7] Poston T J, Purdy R. Aquatic Toxicology and Environmental Fate ASTM SIP 921 [M], Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1986, 479—493
- [8] Swartz R C, Kemp P F, Schults D W, et al. Acute toxicity of sediment from Eagle Harbor, Washington, to the infaunal Amphipod *Rhyacophyllus Abronius*. [J] *Environ Toxicol. Chem.*, 1989, 8: 215—222
- [9] Ankley G T, Katko A, Arthur J. Identification of ammonia as an important sediment-associated toxicant in the lower Fox River and Green Bay, Wisconsin [J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1990, 9: 313—322
- [10] Sarda N, Burton G A. Ammonia variation in sediments: spatial, temporal and method related effects [J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1995, 14: 1499—1506
- [11] Frazier B E, Naimo T J, Sandheinrich M B. Temporal and vertical distribution of total ammonia nitrogen and un-ionized ammonia nitrogen in sediment pore water from the upper Mississippi River [J].

Environ. Toxicol. Chem., 1996, **15**:92—99

[12] Burton C S. Developing of formulated reference sediments for freshwater and estuarine sediment testing [J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1994, **13**: 1163—1175

[13] Adams D D, Darby D A, Young R J. Selected analytical techniques for characterizing the metal chemistry and geology of fine grained sediments and interstitial water [A]. Robere A. Contaminants and sediment [C]. Arbor: Ann Arbor Sciences publishers. 1980

EFFECT OF CENTRIFUGAL FORCE ON COMPOUNDS CONCENTRATIONS
IN SEDIMENT INTERSTITIAL WATER

ZHU Jiang¹, ZHOU Yong-Xin², GE Hong³, XU Li-Ming⁴, ZHANG Yang³

(1. School of Engineer, China University of Geoscience, Wuhan, 430074; 2 Institute of Hydrobiology, The Chinese Academy of Sciences, Wuhan, 430072;
3. Hubei Fisheries Sciences Research Institute, Wuhan, 430071; 4 Wuhan Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences, Wuhan, 430074)

Abstract: Freshwater sediment from Eastlake, Wuhan, China, was spiked with humus and copper to obtain a series of different levels of total organic carbon (TOC, 1.47%—5.72%) and total copper (120—2700mg/kg dry weight). In laboratory, humus was added to natural freshwater sediment and stored at 20℃ for 30 days in a volume portion of 1:4 (sediment to water), then samples was spiked with copper and stored for 10 days. These humus and copper-spiked sediments were centrifuged under 3000r/min, 5200r/min, 9000r/min, 10500r/min, 12000r/min, 4℃ and 20min to collect its interstitial water (IW). chemical analysis showed that, Cu, Fe, TOC concentrations in IW decreased as centrifugal speed increased, meanwhile Ca somewhat increased but Mn concentration had no apparent correlation with centrifugal speed. According to the above results, the centrifugation method for interstitial water was preferable at: 12000r/min(9000g RCF), 4℃, 20min in study of humus effect on the toxicity of copper in sediment.

Key words: Sediment; Interstitial water(IW); Centrifugal speed; Concentration