

# 河口近岸水体中颗粒态重金属的潮周期变化

毕春娟<sup>1</sup>, 陈振楼<sup>1</sup>, 许世远<sup>1</sup>, 贺宝根<sup>2</sup>, 李丽娜<sup>1</sup>, 陈晓枫<sup>3</sup>

(1. 华东师范大学资源与环境科学学院地理信息科学教育部重点实验室, 上海 200062; 2. 上海师范大学地理系, 上海 200234; 3. 复旦大学分析测试中心, 上海 200433)

**摘要:** 对长江口崇明东滩近岸水体中颗粒态重金属的潮周期变化特征及其影响机制进行了研究. 结果表明, 受粒度影响, 底层水体中颗粒态 Cu、Pb、Fe、Mn、Zn、Cr、Al 的总量分别高出表层沉积物的 184%、99%、56%、62%、147%、50% 和 45%, 其中 Cu、Pb、Fe、Mn、Zn、Al 可还原态部分在底层水体悬浮颗粒物中的含量也明显高出表层沉积物的 2~3 倍, 但与重金属总量相比, 上述元素的可还原态部分所占比例与表层沉积物相差不大. 在 5 次潮汐循环过程中, 颗粒态重金属均在涨潮初期、高平潮前后及落潮末期出现较高含量. 这种变化主要与水动力条件有关, 当水体流速增大时, 从底部沉积物再悬浮起来的颗粒态重金属对水体中的永久性悬浮颗粒起了很大的稀释效应. 水体中的盐度、DO 及 pH 等环境因子对潮周期内颗粒态重金属的变化影响不大.

**关键词:** 重金属; 悬浮颗粒; 潮周期; 河口; 近岸水体

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)01-0132-05

## Variation of Particulate Heavy Metals in Coastal Water over the Course of Tidal Cycle in Estuary

BI Chunjuan<sup>1</sup>, CHEN Zhenlou<sup>1</sup>, XU Shiyuan<sup>1</sup>, HE Baogen<sup>2</sup>, LI Lina<sup>1</sup>, CHEN Xiaofeng<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Geoinformation Science of the Ministry of Education, College of Resources and Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China; 2. Department of Geography, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China; 3. Research Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Variation characteristics and its mechanism of particulate heavy metals in coastal water over the course of tidal cycle on the eastern coast of Chongming Island in Yangtze Estuary were studied. Concentrations of Cu, Pb, Fe, Mn, Zn, Cr and Al in suspended particles in bottom water were respectively 184%, 99%, 56%, 62%, 147%, 50% and 45% higher than those in surface sediments influenced by particle size. The concentrations of the reducible Cu, Pb, Fe, Mn, Zn and Al in suspended particles of bottom water were also two to three times of those in surface sediments, but percentages of the reducible fraction of the above-mentioned elements in total metal concentrations in suspended particles were similar to those in surface sediments. High concentrations of particulate heavy metals occurred at the beginning of the flood tide, around the slack water and latter of the ebb tide over the course of five tidal cycles, which was mainly caused by the hydrodynamic conditions. When current velocity increased, the particulate heavy metals resuspended from bottom sediments diluted the perpetual suspended particles in water to a large extent. Environmental factors such as salt, dissolved oxygen and pH in water have little influence on the variations of particulate heavy metals over the course of tidal cycle.

**Key words:** heavy metals; suspended particles; tidal cycle; estuary; coastal water

潮汐循环过程是重金属进入潮间带的主要途径, 研究潮汐循环过程中颗粒态重金属的变化特征及其机制, 有助于了解潮滩重金属的迁移输运过程. 在潮汐循环过程中, 累积于底部沉积物中的重金属, 在潮流剪切压力、波浪扰动以及掘穴底栖动物的生物扰动等作用下, 又可以发生再悬浮和平流输送. 目前, 有关颗粒态重金属通过再悬浮作用在水体中发生释放、迁移等过程的研究已引起国内外学者的广泛重视<sup>[1,2]</sup>, 但针对近岸水体颗粒态重金属变化特征的研究鲜见报道.

本文选择长江口崇明东滩, 分析了潮滩表层沉积物和近岸水体悬浮颗粒中 Cu、Pb、Fe、Mn、Zn、Cr 等重金属总量及其可还原态部分含量, 探讨了潮汐

循环过程中近岸水体颗粒态重金属的变化特征及其影响因素和机理.

### 1 材料与方法

#### 1.1 样品采集与处理

2002-04~2003-04 期间, 在崇明东滩低潮滩按季节分别采集一个观测大潮周期内的底层水样, 落

收稿日期: 2004-11-14; 修订日期: 2005-02-16

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40131020); 国家自然科学基金项目(40173030); 上海市基础研究重点项目(02DJ14029); 教育部优秀青年教师资助计划项目; 上海市环保局项目

作者简介: 毕春娟(1976~), 女, 博士, 主要从事河口滨岸地区环境生物地球化学和城市水环境研究, E-mail: cjbi@geo.ecnu.edu.cn

潮时同时采集潮滩表层沉积物, 采样位置见图 1. 样品采集及现场参数测定均在观测船上进行, 水样用 800mL 聚乙烯瓶和 5L 塑料桶分别采集, 涨潮初期与落潮末期采样时间间隔为 5~ 15min, 其余时段均为 30min. 此外, 现场测定了表层水体的流速和水位以及底层水体的温度、pH、Eh、盐度、电导率和溶解氧, 其中水体流速用 LS1206 和 LS68 型流速仪测定, 水位设立相对基面, 根据水尺刻度读取.

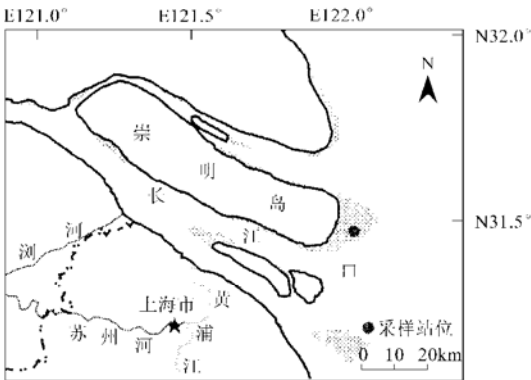


图 1 崇明东滩采样点

Fig. 1 Sediment sampling locations on the eastern coast of Chongming Island

样品带回实验室后, 将采集的 5L 水样在室温下真空抽滤过 0.45 $\mu$ m 的微孔滤膜, 用不锈钢刮刀刮取悬浮颗粒样品, 低温烘干后研磨均匀, 用聚乙烯袋密封保存. 将 800mL 水样充分摇匀, 量取 200mL 过 0.45 $\mu$ m 的微孔滤膜, 滤膜抽滤前后均在 120℃条

件下烘干并称重, 二者差值即为涨潮水悬浮颗粒含量. 表层沉积物低温烘干后磨碎, 取部分进行粒度分析, 其余过 240 目尼龙筛, 以备有机质和重金属分析.

1.2 样品分析与测试

悬浮颗粒与表层沉积物的粒度用 LS 13 320 型激光粒度仪分析, 有机质含量用燃烧失重法测定. 样品经 HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 消化处理后, 定容到 50mL, 用以测定重金属总量, 每批样品作一个试剂空白. 此外, 采用参考文献[3]的方法提取重金属的可还原态部分, 这种方法已被成功运用于河口悬浮颗粒和沉积物重金属的研究<sup>[3,4]</sup>.

Cu、Fe、Mn、Zn、Cr 的总量用 AANALYST 800 型原子吸收光谱仪火焰法测定, Pb 的总量用石墨炉测定, 可还原态 Cu、Pb、Fe、Mn、Zn、Cr 用 Z-5 000 型原子吸收光谱仪火焰法测定, Al、Zr 用 P-4 010 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定. 分析中以国家标准物质 GSD-9 为质控样品, 其中 Cu、Pb、Fe、Mn、Zn 的相对标准差均小于 4%, Cr 小于 18%, Cu、Pb、Mn、Zn、Cr 的回收率分别为 102%、103%、95%、113% 和 63%.

2 结果与分析

2.1 颗粒态重金属的含量

在潮汐循环过程中, 低潮滩底层水体中颗粒态 Cu、Pb、Fe、Mn、Zn、Cr、Al 的平均含量分别高出表层沉积物的 184%、99%、56%、62%、147%、50% 和 45%, Zr 的含量则低于表层沉积物的 48% (表 1).

粒度分析结果表明, 悬浮颗粒中粘土含量高

表 1 底层水体中颗粒态重金属与表层沉积物中重金属含量对比

Table 1 Concentrations of total heavy metals in surface sediments and suspended particles in bottom water

| 样品    | 含量  | Cu/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Pb/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Fe/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | Mn/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Zn/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Cr/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Al/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | Zr/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ |
|-------|-----|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 悬浮颗粒物 | 平均值 | 39.8                                | 31.5                                | 44.7                              | 811                                 | 163                                 | 37.6                                | 63.5                              | 76                                  |
|       | 范围  | 21~ 65                              | 15~ 51                              | 28~ 71                            | 516~ 1 244                          | 79~ 405                             | 16~ 61                              | 42~ 82                            | 55~ 94                              |
| 表层沉积物 | 平均值 | 14.0                                | 15.8                                | 28.7                              | 500                                 | 66                                  | 25.1                                | 43.8                              | 147                                 |
|       | 范围  | 10~ 19                              | 12~ 22                              | 23~ 38                            | 425~ 584                            | 49~ 114                             | 13~ 42                              | 36~ 50                            | 82~ 168                             |

达 15.5%, 表层沉积物中粘土含量仅占 3.9%, 由于细颗粒具表面积较大, 其吸附和捕集的重金属也较多<sup>[5]</sup>. Hudson 河口也存在类似现象, 在潮汐循环过程中, 底层水体悬浮颗粒中 Fe 的含量大约高出表层沉积物的 70%, Cu、Pb、Zn、Cd 的含量也远远大于表层沉积物<sup>[6]</sup>. Zr 主要存在于粒度相对较粗的颗粒物中<sup>[7,8]</sup>, 因此在悬浮颗粒中的含量明显小于表层沉积物.

可还原态 Cu、Pb、Fe、Mn、Zn、Al 在底层水体悬

浮颗粒物中的含量也明显高于表层沉积物, 其潮周期内的平均值一般高出表层沉积物的 2~ 3 倍 (表 2). 与总量相比, 悬浮颗粒中可还原态重金属所占比例以 Mn 最高, 达到 51.8%, 其次是 Pb、Cu 和 Zn, Fe、Cr 可还原态部分的含量均在 10% 以下, 而 Al 的可还原态部分含量最低, 只有 0.9%. 表层沉积物中可还原态 Cu、Pb、Fe、Mn、Zn、Al 所占比例均小于或接近悬浮颗粒, 但可还原态 Cr 所占比例却明显大于悬浮颗粒, 说明沉积物中的重金属主要来源于悬浮

颗粒的沉降, Cr 存在与其它重金属不同的迁移与运输方式.

表 2 底层水体悬浮颗粒与表层沉积物中可还原态重金属含量对比

Table 2 Concentrations of reducible heavy metals in surface sediments and suspended particles in bottom water

| 样品    | 含量         | Cu/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Pb/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Fe/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | Mn/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Zn/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Cr/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Al/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ |
|-------|------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 悬浮颗粒物 | 平均值        | 9.0                                 | 12.0                                | 4.3                               | 420                                 | 19.9                                | 2.3                                 | 545                                 |
|       | 范围         | 5.6~ 13.5                           | 6.4~ 16.5                           | 3.2~ 10.7                         | 286~ 835                            | 2.4~ 76.2                           | 1.0~ 6.1                            | 166~ 833                            |
|       | 占总量的质量分数/% | 22.7                                | 38.1                                | 9.5                               | 51.8                                | 12.2                                | 6.2                                 | 0.9                                 |
| 表层沉积物 | 平均值        | 3.1                                 | 5.7                                 | 2.2                               | 176                                 | 8.0                                 | 4.3                                 | 279                                 |
|       | 范围         | 2.8~ 3.8                            | 4.5~ 8.2                            | 1.4~ 4.0                          | 140~ 298                            | 7.1~ 9.9                            | 3.1~ 5.0                            | 211~ 373                            |
|       | 占总量的质量分数/% | 21.8                                | 36.1                                | 7.8                               | 35.2                                | 12.1                                | 17.3                                | 0.6                                 |

2.2 颗粒态重金属的潮周期变化

在 5 次潮汐循环过程中, 底层水体中的颗粒态重金属表现出相似的潮周期变化特征, 均在涨潮初

期、高平潮前后及落潮末期出现较高含量. 下面以夏季潮汐循环过程为例, 来探讨底层水体中颗粒态重金属的潮周期变化特征(图 2).

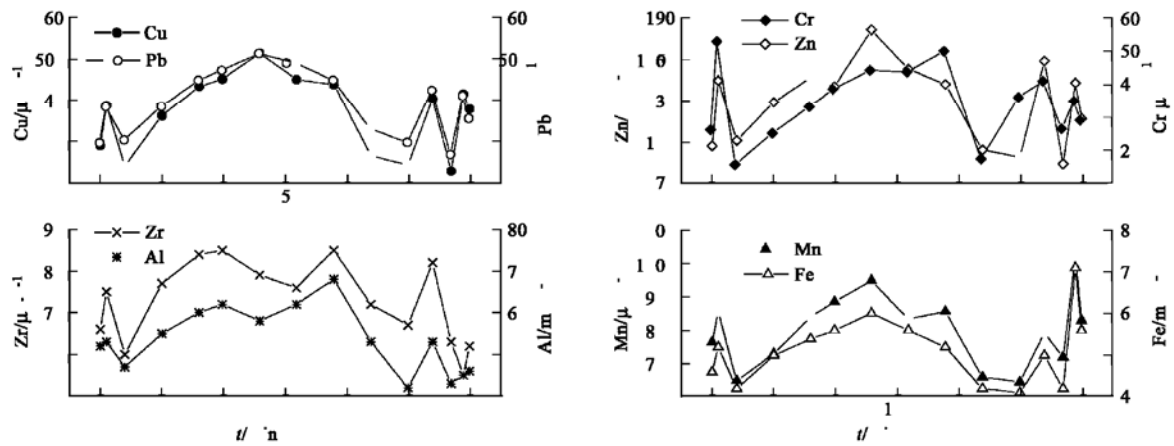


图 2 夏季底层水体中颗粒态重金属含量的潮周期变化

Fig. 2 Concentrations of particulate heavy metals in bottom water over the course of tidal cycle in summer

在潮汐循环过程中, 所有重金属元素均表现出一致的变化特征. 在涨潮初期的 5min 之内, 颗粒态重金属含量迅速增加, 在之后的 15min 内又大幅度降低, 接近整个潮汐循环过程中颗粒态重金属的最低含量水平. 在此后的涨潮过程中, 随涨潮流速的逐渐减小和水位的不断升高(图 3), 悬浮颗粒中的重金属含量逐渐上升, 在高平潮时达到最大值. 随着落潮过程中流速的再次增大(图 3), 颗粒态重金属含量又趋于降低, 并在表层水体流速达到最大时出现第 2 个低峰值. 之后直到落潮结束, 颗粒态重金属含量又出现 2 次高峰值波动.

在夏季潮汐循环过程中, 底层水体的溶解氧含量都接近饱和或过饱和, 盐度和 pH 的变化范围均较小, 分别为 0.1‰~ 0.2‰和 7.42~ 8.13, 不足以引起水体中颗粒态重金属含量较大的变化. 悬浮颗粒中可还原态重金属含量的潮周期变化与重金属总

量相似, 由于可还原态重金属主要结合在水合铁锰氧化物包膜上, 因此在水体溶解氧含量达到饱和或过饱和状态下, 氧化还原等化学作用对颗粒态重金属的含量变化影响甚微.

相关分析结果显示, 底层水体颗粒态 Cu、Pb、Zn、Cr 的含量与悬浮颗粒的有机质及  $< 10\mu\text{m}$  粒径的细颗粒含量呈显著的正相关( $p < 0.05$ ), 颗粒态 Fe、Mn 只与有机质含量相关, 相关系数达到 0.91 以上( $p < 0.01$ ), 说明悬浮颗粒中有机质及细颗粒组分的含量是影响颗粒态重金属潮周期变化的关键因素.

由以上分析可知, 颗粒态重金属的这种潮周期变化与由流速引起的水动力强弱密切相关. 在涨潮初期水体流速增大时, 由底部沉积物再悬浮起来的细颗粒物增多, 颗粒态重金属含量也相应上升. 随着水体流速的进一步增大, 由涨潮流剪切力掀起的

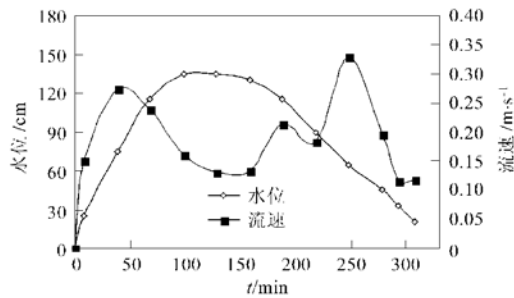


图3 夏季潮汐循环过程中表层水体流速和水位变化  
Fig. 3 Flow velocity and water lever of surface water over the course of tidal cycle in summer

粒径相对较粗的悬浮颗粒增多,在一定程度上稀释了水体中的细颗粒组分及有机性悬浮颗粒的含量,使单位质量的悬浮颗粒中重金属含量相应降低.在高平潮前后,水体流速降低,水动力条件变弱,粒径相对较粗的颗粒物在重力作用下发生沉降,使悬浮颗粒中 $<10\mu\text{m}$  粒径的粉砂和粘土所占比例上升,颗粒态重金属含量也随之增加.在落潮末期,随着水体流速的再次增大和水位的不断降低,由较强的落潮流剪切力掀起的粒径相对较粗的颗粒对颗粒态重金属含量又带来一定的稀释效应,使底层水体中颗粒态重金属含量再次降低.

2.3 沉积物再悬浮颗粒中重金属含量估算

在5次潮汐循环过程中,底层水体中颗粒态重金属含量随潮流动力条件的变化而变化,说明由底部沉积物再悬浮起来的颗粒与水体中永久性悬浮颗粒发生了混合,再悬浮颗粒中重金属含量可以根据二维颗粒混合模型计算得到<sup>[9]</sup>,其具体计算公式如(1)式:

$$c_R = \frac{SPM \cdot c - SPM_0 \cdot c_0}{SPM_R} \quad (1)$$

表3 底层水体悬浮颗粒含量最大时颗粒态重金属含量(c)与底部再悬浮颗粒中重金属估算值(c<sub>R</sub>)的对比  
Table 3 Concentrations of particulate heavy metals (c) and the estimated value in resuspended particles from bottom sediments (c<sub>R</sub>) when suspended particles reaching its maximum content

| 日期/年-月  | 含量             | Cu/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Pb/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Fe/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | Mn/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Zn/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Cr/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ | Al/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | Zr/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ |
|---------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 2002-04 | c              | 28.9                                | 31.0                                | 42.0                              | 625                                 | 225                                 | 25.0                                | 46.0                              | 72.0                                |
|         | c <sub>R</sub> | 27.4                                | 30.7                                | 41.0                              | 608                                 | 265                                 | 25.3                                | 41.0                              | 69.4                                |
| 2002-07 | c              | 28.9                                | 29.6                                | 46.0                              | 764                                 | 97                                  | 26.2                                | 52.0                              | 66.0                                |
|         | c <sub>R</sub> | 28.4                                | 29.0                                | 45.7                              | 762                                 | 96                                  | 25.7                                | 51.7                              | 65.7                                |
| 2002-11 | c              | 23.2                                | 15.6                                | 30.3                              | 577                                 | 92                                  | 26.0                                | 53.6                              |                                     |
|         | c <sub>R</sub> | 19.3                                | 13.2                                | 27.6                              | 531                                 | 80                                  | 23.4                                | 49.8                              |                                     |
| 2003-01 | c              | 33.9                                | 23.6                                | 36.6                              | 741                                 | 135                                 | 38.0                                | 74.0                              |                                     |
|         | c <sub>R</sub> | 32.8                                | 23.0                                | 35.9                              | 728                                 | 132                                 | 37.6                                | 74.8                              |                                     |
| 2003-04 | c              | 55.1                                | 34.4                                | 50.1                              | 1 244                               | 157                                 | 38.0                                | 76.9                              |                                     |
|         | c <sub>R</sub> | 55.3                                | 34.1                                | 50.0                              | 1 267                               | 152                                 | 36.1                                | 76.5                              |                                     |

$$SPM = SPM_0 + SPM_R \quad (2)$$

式中,c为采样站位底层水体中颗粒态重金属含量,SPM为各个采样时段内底层水体中悬浮颗粒的平均含量,SPM<sub>0</sub>和c<sub>0</sub>为水体中永久性悬浮颗粒的含量及其颗粒态重金属含量,SPM<sub>R</sub>和c<sub>R</sub>为底部沉积物再悬浮颗粒含量及其颗粒态重金属含量.

在潮汐循环过程中,由于潮流动力条件处于连续动态变化过程中,因此很难界定永久性悬浮颗粒与底部再悬浮颗粒的界限.在实际计算时,将整个潮汐循环过程中水动力条件较弱时,水体悬浮颗粒含量的较低值作为永久性悬浮颗粒来计算,在一定程度上可以反映出潮流动力条件增强时底部再悬浮颗粒的相对贡献.

在5次潮汐循环过程中,随水体流速增强,底层水体中的悬浮颗粒含量一般也随之增加,因此当水体中的悬浮颗粒含量最大时,最能反映底部再悬浮颗粒的影响.根据公式,分别计算了各个潮周期内底层水体悬浮颗粒含量最大时底部再悬浮颗粒的重金属含量(表3).由表3可见,在2002-11潮汐循环过程中,再悬浮颗粒中Cu、Pb、Fe、Mn、Zn、Cr的含量明显低于混合悬浮颗粒中的含量,充分说明由潮流剪切力从底部沉积物掀起的大量颗粒态重金属对水体中的永久性悬浮颗粒起了很大的稀释效应.在其余季节潮汐循环过程中,再悬浮颗粒的重金属含量一般接近底层水体混合悬浮颗粒,说明底层水体颗粒态重金属主要来源于底部沉积物的再悬浮.

3 结论

在潮汐循环过程中,底层水体中颗粒态Cu、Pb、Fe、Mn、Zn、Cr、Al的含量明显高于表层沉积物,但悬浮颗粒中可还原态Cu、Pb、Fe、Mn、Zn、Al所占比

例与表层沉积物相差不大,说明崇明东滩沉积物中的重金属主要来源于悬浮颗粒的沉降.在5次潮汐循环过程中,颗粒态重金属均在涨潮初期、高平潮前后及落潮末期出现较高含量.这种潮周期变化主要与水动力条件有关,水体中的盐度、DO及pH等环境因子对潮周期内颗粒态重金属的变化影响不大.

#### 参考文献:

- [1] Baskaran M, Santschi P H. The role of particles and colloids in the transport of radionuclides in coastal environments of Texas [J]. *Marine Chemistry*, 1993, **43**: 95~ 114.
- [2] Spagnoli F, Bergarnini M C. Water-sediment exchange of nutrients during early diagenesis and resuspension of anoxic sediments from the northern Adriatic sea shelf[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997, **99**: 541~ 556.
- [3] Turner A. Trace metal contamination in sediments from U. K. estuaries: an empirical evaluation of the role of hydrous iron and manganese oxides[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2000, **50**: 355~ 371.
- [4] Hatje V, Birch G F, Hill D M. Spatial and temporal variability of particulate trace metals in Port Jackson Estuary, Australia [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2001, **53**: 63~ 77.
- [5] Windom H L, Schropp S J, Calder F D, *et al.* Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States[J]. *Environmental Science and Technology*, 1989, **23**: 314~ 320.
- [6] Feng H, Cochran J K, Hirshberg D J. Transport and sources of metal contaminants over the course of tidal cycle in the turbidity maximum zone of the Hudson River estuary [J]. *Water Research*, 2002, **36**: 733~ 743.
- [7] Dellwig O, Hinrichs J, Hild A, *et al.* Changing sedimentation in tidal flat sediments of the southern North Sea from the Holocene to the present: a geochemical approach[J]. *Journal of Sea Research*, 2000, **44**: 195~ 208.
- [8] Dypvik H, Harris N B. Geochemical facies analysis of fine-grained siliciclastics using Th/U, Zr/Rb and (Zr + Rb)/Sr ratios[J]. *Chemical Geology*, 2001, **181**: 131~ 146.
- [9] Millward G E, Morris A W, Tappin A D. Trace metals at two sites in the southern North Sea: Results from a sediment resuspension study[J]. *Continental Shelf Research*, 1998, **18**: 1381~ 1400.