

再悬浮作用下长江河口沉积物中 Hg 的迁移与释放

毕春娟, 陈振楼*, 沈军, 孙玮玮

(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)

摘要: 利用 PES (particle entrainment simulator) 装置, 实验测定了不同的扰动强度和时间对长江口沉积物结合 Hg 释放和再分布的影响。在再悬浮过程中, 上覆水中 Hg_D (溶解态 Hg) 和 Hg_P (颗粒态 Hg) 随扰动强度和扰动时间发生变化, 含量分别在 $34 \sim 268 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $25 \sim 195 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, Hg_D 和 Hg_P 含量相关性不显著。经一级扰动强度扰动近 3 h 后, 上覆水中的 Hg 总体上存在释放, Hg_D 含量从扰动前的 $179 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到了 $268 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, Hg_P 含量仅有略微增加, 从 $116 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到了 $139 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。经二级扰动强度扰动近 3 h 后, 上覆水中 Hg_D 和 Hg_P 总体上减少了, 而经三级扰动强度扰动近 3 h 后, 上覆水中 Hg_D 又有略微增加, Hg_P 含量也从 $89 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到了 $162 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。上覆水中 Hg 分配系数 ($\lg K_d$) 与水体的 pH、Eh、DO、TSS 均没有显著的相关性, 而是受水体中各种物理、化学性质的综合影响。当扰动强度增大后, 在再悬浮初期尤其前 5 min 之内, 上覆水中悬浮颗粒含量迅速增加, Hg 的 $\lg K_d$ 也迅速增大, 悬浮颗粒对溶解态 Hg 产生了强烈的吸附作用。之后随扰动时间的延长和悬浮颗粒含量的增加, Hg 的 $\lg K_d$ 值降低, 由硫化物氧化释放的 Hg 被新近生成的铁锰水合氧化物等胶体物质结合。在较强动力条件下, 随扰动时间延长, 部分粗颗粒会发生沉降, “细颗粒浓缩效应”使上覆水中 Hg_P 含量增加。

关键词: 再悬浮; Hg; 沉积物; 河口; 物理扰动

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3256-06

Transfer and Release of Hg from the Yangtze Estuarine Sediment During Sediment Resuspension Event

BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, SHEN Jun, SUN Wei-wei

(Key Laboratory of Geo-information Science of the Ministry of Education, College of Resources and Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: The effect of resuspension energy and duration on release and subsequent redistribution of sediment bound Hg in Yangtze Estuary was measured experimentally using a particle entrainment simulator. Concentrations of Hg_D (Dissolved Hg) and Hg_P (Particulate Hg) in the overlying water were $34 \sim 268 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and $25 \sim 195 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively, and sensitive to disturbance energy and time during sediment resuspension. There is no significant correlation between Hg_D and Hg_P concentration. After the first disturbance intensity experiment for 3 h, Hg was released to the overlying water in general, with Hg_D and Hg_P concentrations increasing from $179 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ to $268 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and from $116 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $139 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. And then concentrations of Hg_D and Hg_P decreased after the overlying water was disturbed for 3 h at the second intensity, while after the third disturbance intensity experiment for 3 h, a slight increase was observed in Hg_D , and Hg_P concentration increased from $89 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $162 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ in overlying water. The distribution coefficient ($\lg K_d$) of Hg in overlying water had no significant correlations with the water column pH, Eh, DO and TSS, but influenced by the combined physical and chemical conditions of the water column. In each disturbance energy treatment, both the content of suspended particles and $\lg K_d$ for Hg increased rapidly in the overlying water in the early stage, especially the first 5 min, indicating a strong absorption of Hg on the suspended particles. After that, a decrease of the $\lg K_d$ for Hg occurred with the time and content of suspended particles increased. It can be explained that the released Hg by oxidation of sulfide was bounded by the newly generated colloidal material such as the hydrate iron-manganese oxide. In relatively strong disturbance energy treatment, part of the coarse particles settled with time. The concentrations of Hg_P increased in some resuspension stage in the overlying water due to the “fine particle concentration effect”.

Key words: resuspension; Hg; sediment; estuary; physical disturbance

在河口地区, Hg 主要结合在沉积物中^[1, 2], 减少了它对水生生物的负效应。在缺氧条件下, 沉积物中的硫化物和金属硫化物可以吸附大量 Hg, 并发生共沉淀, 降低了 Hg 的生物可利用性^[3]。但在风暴潮、船舶航行和底泥疏浚过程中, 沉积物容易发生再悬浮进入水体中^[4]。在此过程中, 金属硫化物可能被氧化, 将结合的金属释放出来, 因此成为水体中汞

和其他有毒金属的一种潜在来源。一旦颗粒态金属进入溶解相中, 金属的生物有效性就会增加, 对水生

收稿日期: 2008-12-20; 修订日期: 2009-02-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(40701164); “十一五”上海市重大科技攻关项目(07DZ12037); “十一五”国家重大水专项(2008ZX07317-006)

作者简介: 毕春娟(1976~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为城市与三角洲环境过程, E-mail: cjbi@geo.ecnu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zlchen@geo.ecnu.edu.cn

生物的毒性也随之增强^[5]. Schäfer 等^[6]研究发现, 水体中总汞含量及其通量与水动力条件密切相关, 在河流疏浚时水体中总汞的含量增加了. 在再悬浮事件中, 水体中很多变量会影响金属的分配和释放^[7]. 然而, 再悬浮沉积物的物理-化学性质是影响金属释放量的主要因素^[8]. 这些性质包括硫化物、有机质、粒度、碳酸盐和水合铁锰氧化物等^[9, 10], 在再悬浮过程中使水体 pH、Eh、DO 和 TSS 等理化性质发生变化, 进而影响金属的迁移和释放^[8, 9].

再悬浮是沉积物向水体释放金属的一个非常重要的过程, 有助于深入了解污染沉积物中微量金属的长期命运, 受到国内外学者的广泛关注. Kalnejais 等^[11]通过实验估算出每年由再悬浮进入水体中的 Cu 和 Pb 高于河流总的输入通量. 国内学者也通过模拟实验或现场观测, 研究了沉积物再悬浮对上覆水中胶体相金属^[12]和颗粒态金属^[13, 14]含量变化的影响. 然而, 到目前为止, 由底部沉积物再悬浮引起的 Hg 的释放以及河口环境中 Hg 的命运还没有一致的结论, 当地环境条件和沉积物特性的差异是其主要原因. Lacerda 等^[15]发现在巴西东南部 Rio de Janeiro 沿海泻湖中, 由于底部沉积物的再悬浮, 上覆水中溶解态和颗粒态 Hg 含量大量增加, 再悬浮过程中发生了 Hg 的吸附/解析过程. 相反, Heyes 等^[16]发现在 Hudson 河口最大浑浊带, 潮汐循环过程中的沉积物再悬浮并没有导致 Hg 从沉积物上解析下来. Kim 等^[17, 18]通过实验方法得出, 总 Hg 大多结合在沉积物颗粒上, 在再悬浮事件中很少发生释放.

目前, 有关长江口沉积物再悬浮过程中 Hg 的释放过程, 特别是不同扰动动力条件下 Hg 的动态释放过程, 以及水体 pH、Eh 和 DO 等化学性质对 Hg 释放影响的研究鲜见报道. 本研究主要利用再悬浮模拟装置(PES), 模拟连续递变的扰动强度下, 长江口沉积物中 Hg 的再悬浮变化过程, 探讨上覆水体中 Hg 在颗粒相与水相之间的分配及其影响因素, 以期为控制和减少河口水体中 Hg 的生物有效性及其潜在危害提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

2008 年 6 月在长江口南岸宝钢水库附近(图 1), 于落潮时用内径为 127 mm、高 280 mm 的有机玻璃管采集 200 mm 的沉积物柱样, 采集后用有机玻璃盖密封, 垂直放入样品箱中. 同时在附近一个水文观测平台用有机玻璃采水器采集 10 L 水样, 装入 10

L 的聚乙烯塑料桶中. 样品采集后立即运回实验室进行模拟实验. 随机抽取一根柱样, 按 5、45、50 mm 间距将上部 100 mm 沉积物分样, 作为再悬浮实验的对照柱样.



图 1 长江口南岸采样点示意

Fig. 1 Sampling site on the south bank of the Yangtze Estuary

1.2 实验室模拟

由于 PES 装置能提供不同组成和污染的沉积物再悬浮的重复性条件, 是评估污染物迁移性的一种极有价值的工具, 在相同的再悬浮条件下, 三组沉积物重复样品的变化较小^[19]. 本研究使用的 PES 装置见文献[20].

将采集的柱样小心切去底部 100 mm 高的沉积物, 然后将剩余 100 mm 柱样垂直装入同样内径和高度的有机玻璃桶中, 在此过程中避免扰动沉积物表面结构, 并慢慢注入当地上覆水样 1.4 L, 使上覆水样深 110 mm, 在室温下静置过夜. PES 装置取样口距沉积物表面 30 mm, 以充分反映底部沉积物的再悬浮情况. 实验时环境温度保持在 25℃, 利用电动机带动有机玻璃圆盘上下振动, 振动频率分为 3 级: (131 ± 6) 、 (168 ± 1) 和 $(224 \pm 3) \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 每一振动频率取样时间间隔为: 5、10、15、20、30、30、30、30 min, 3 级振动频率从低到高依次连续进行. 此外, 实验前取一个对照样品, 实验后静置 30 min 时取一个样品. 取样时, 将取水软管夹打开, 取 50 mL 水样用于悬浮颗粒含量测定, 另取 100 mL 水样用于 Hg 的分析测定. 取样结束后, 立即补充上覆水, 使上覆水深保持在 110 mm. 实验过程中, 将便携式仪器 IQ150 pH/mV“Dual Technology”仪和 YSI55 溶解氧仪探头固定在有机玻璃圆盘上部的上覆水中, 使有机圆盘振动时不会碰到探头, 且探头完全浸没在水中, 现场监测实验过程中上覆水的 pH、Eh、温度和 DO

的变化.

1.3 分析方法

真空抽滤水样过 0.45 μm 的微孔滤膜,滤膜在 105℃条件下预先烘至恒重,悬浮颗粒含量用烘干法测得. 另外 100 mL 水样经真空抽滤后,滤液置于 50 mL 聚四氟乙烯瓶中,并加入 HCl 低温保存,带有悬浮颗粒物的滤膜预先冷冻,后用 CHRIST Alpha 1-4 冻干机冻干,装入密封袋中待测. 沉积物含水率采用烘干法测得,有机质含量用燃烧失重法测得,Eh 和 pH 用便携式 IQ150 pH/mV“Dual Technology”仪测得.

用电阻率 > 18.2 MΩ·cm 的超纯水分别配制 5%(体积比)HCl 载流液,1%(质量浓度)KBH₄ + 0.5%(质量浓度)KOH 还原剂,5%(质量浓度)硫脲 + 5%(质量浓度)抗坏血酸预还原剂. 取 2 mL 预还原剂和 0.5 mL 浓 HCl 加入 5 mL 水样中,并定容到 10 mL 进行预还原. 水样中 Hg 的含量用 AFS 9230 型双道原子荧光光度计测定. 沉积物和悬浮颗粒样品用王水消解过夜,采用与水样同样的方法,取消解液 5 mL 进行预还原和测定.

为了保证分析结果的可靠性,对同一个空白水样做了 15 次重复测试,对 1 μg·L⁻¹ 的标准水样做了 5 次重复测试,对 1 μg·L⁻¹ 的加标样做了 10 次重复测试. 根据空白水样标准偏差算出原子荧光分光光度计的仪器检测限为 0.015 μg·L⁻¹,根据标准水样计算出仪器分析误差为 0.78%,根据加标样计算出 Hg 的回收率在 95% 以上.

2 结果与讨论

2.1 沉积物的物理化学性质

表 1 列出了柱样沉积物各理化参数和 Hg 的含量. 沉积物中 Eh 在 -28.2 ~ -52.2 mV 之间,显示出以还原环境为主,其中 0.5 ~ 5 cm 深度 Eh 值最低. 沉积物 pH 相对呈中性,随深度变化不大,在 7.5 ~ 7.83 之间,但在 0.5 ~ 5 cm 深度 pH 值相对较高. 由于河口沉积物被潮水周期性淹没,因此含水率较高,在 29.1% ~ 34.1% 之间. 沉积物有机质含量为 1.9% ~ 2.8%,随深度增加而增加. 沉积物中 Hg 的含量以表层 0.5 cm 最低,向下含量大幅上升,0.5 ~ 5 cm 深度达到 175 μg·kg⁻¹,几乎是表层含量的 3 倍,到 5 ~ 10 cm 含量又略微下降. 总体而言,次表层沉积物表现出更强的还原性,Hg 的含量也出现最高值,而表层沉积物 Hg 的含量较低,说明表层沉积物中有相当多的 Hg 发生了迁移和转化.

表 1 沉积物理化参数与沉积物中 Hg 的含量					
Table 1 Physical and chemical parameters and concentrations of Hg in sediments					
深度 /cm	Eh /mV	pH	含水率 /%	有机质 /%	Hg / μg·kg ⁻¹
0 ~ 0.5	-28.2	7.5	29.1	1.9	61
0.5 ~ 5	-52.2	7.83	34.1	2.3	175
5 ~ 10	-35.7	7.62	30.7	2.8	150

2.2 再悬浮过程中上覆水体理化性质的变化

上覆水 pH 值在 7.57 ~ 8.09 之间变化,与扰动强度密切相关(图 2). 在扰动 5 min 时,pH 迅速下降,之后随扰动时间增加而上升. 随扰动强度增大,上覆水 pH 值也增加,扰动结束静置 30 min 后,pH 达到本次实验最高值. 在缺氧沉积物的再悬浮实验中,Cantwell 等^[10]也观察到,沉积物经 AVS 处理甚至是过量 AVS 处理后,上覆水中 pH 随扰动时间仍有略微增加. 这说明上覆水和沉积物缓冲能力非常强,能完全缓冲由硫化物或金属硫化物氧化所带来的 pH 值的降低^[21].

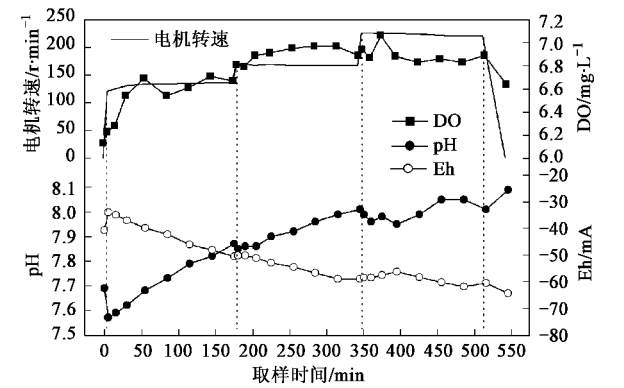


图 2 再悬浮过程中上覆水 pH/Eh/DO 的变化
Fig.2 Variations of pH/Eh/DO in the overlying water during sediment resuspension

上覆水 Eh 值的变化与 pH 相反,二者呈现出很好的负相关性,相关系数达 -0.997($p < 0.01$). 在同一扰动强度下,上覆水 Eh 值在扰动初期先上升,后持续下降. 随扰动强度增加,上覆水 Eh 值降低,在扰动结束静置 30 min 后 Eh 降至最低值(图 2). 上覆水中 DO 在 6.13 ~ 7.06 mg·L⁻¹ 之间变化,溶解氧饱和率在 76.1% ~ 85.6% 之间,在一级扰动强度 [(131 ± 6) r·min⁻¹] 下,上覆水 DO 含量随时间递增增加最多,在二级扰动强度 [(168 ± 1) r·min⁻¹] 下,上覆水 DO 含量随时间递增略微上升,到扰动后期下降,在三级扰动强度 [(224 ± 3) r·min⁻¹] 下,除有个别波动外,DO 几乎保持恒定,在扰动结束静置 30

min 后, DO 含量下降(图 2). 在再悬浮过程中, 由有机玻璃圆盘的上下振动, 使上覆水产生曝气效应, 水中 DO 含量增加, 但可能由于再悬浮起来的硫化物或金属硫化物不断氧化消耗水中的氧气, 使溶解氧始终达不到饱和状态, 并最终维持在一个恒定水平. 扰动结束后, 上覆水中 DO 含量下降, Eh 也降至最低值, 充分说明沉积物中有大量硫化物或金属硫化物发生了再悬浮.

整个实验中悬浮颗粒(TSS)含量在 $8 \sim 2240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间变化, 对扰动强度非常敏感. 在扰动开始后 5 min 之内, 上覆水中悬浮颗粒含量迅速上升, 超过 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 之后在整个一级扰动强度下, 悬浮颗粒含量保持恒定, 当扰动强度增加到二级后, 上覆水中悬浮颗粒含量再次小幅增加, 在二级强度扰动 50 min 时升到最高值, 之后随时间略微下降. 在三级扰动强度下, 上覆水悬浮颗粒含量迅速大幅上升, 在扰动 15 min 时达到本次实验最高值, 之后随扰动时间增加递减. 在扰动结束静置 30 min 后, 上覆水中悬浮颗粒含量下降到一级扰动强度下的含量水平(图 3).

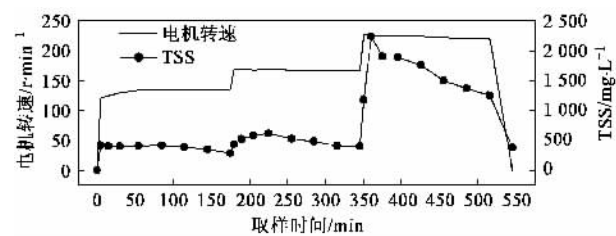


图 3 再悬浮过程中上覆水中悬浮颗粒含量的变化

Fig.3 Variation of TSS concentrations in the overlying water during sediment resuspension

2.3 再悬浮过程中 Hg_D 和 Hg_P 的变化特征

上覆水中 Hg_D 随扰动强度和扰动时间发生变化, 含量在 $34 \sim 268 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间. 静置的上覆水中 Hg_D 含量较高, 扰动开始后含量迅速降低, 在扰动 20 min 时, 含量降到最低, 随后随扰动时间增加而升高, 仅在扰动 55 min 时出现波动(图 4). 可见, 经一级扰动强度扰动近 3 h 后, 上覆水中的 Hg 总体上存在释放, Hg_D 含量从扰动前的 $179 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到了 $268 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 在二级扰动强度下, 随扰动时间增加, 上覆水中 Hg_D 含量迅速降低, 在扰动 80 min 时降到最低, 之后随扰动时间增加, 含量又有所回升(图 4). 在此扰动强度下, 上覆水中 Hg_D 总体上减少了, 从 $268 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到了 $107 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 在三级扰动强度下, 扰动开始后, 上覆水中 Hg_D 含量迅速降低, 5

min 之后略微上升, 之后又下降, 在扰动 50 min 时降到最低值, 之后随扰动时间增加, 含量又波动回升(图 4). 在此动力条件下扰动近 3 h 后, 上覆水中 Hg_D 仅有略微增加, 含量从 $107 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到了 $120 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 扰动结束后, 上覆水中 Hg_D 含量降低.

上覆水中 Hg_P 对扰动强度反应也较为敏感, 含量在 $25 \sim 195 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间变化. 扰动开始后, 上覆水中 Hg_P 迅速增加, 在扰动 20 min 时, 含量升到最高值, 之后随扰动时间增加含量降低, 在扰动 85 min 时出现一个峰值波动(图 4). 扰动前上覆水中 Hg_P 含量为 $116 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 经过近 3 h 的扰动后, 上覆水中 Hg_P 含量略微增加, 达到 $139 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在二级扰动强度下, 随扰动时间增加, 上覆水中 Hg_P 含量降低, 在扰动 80 min 时降到较低值, 之后在 30 min 之内迅速回升, 然后又趋下降(图 4). 经过二级动力扰动后, 上覆水中 Hg_P 减少, 含量从 $139 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降到了 $89 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在三级扰动强度下, 上覆水中 Hg_P 含量也出现较大波动, 但总体来说, 扰动前 80 min 内, Hg_P 含量降低, 80 min 之后含量大幅回升, 上覆水中 Hg_P 含量又增加到 $162 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 4). 扰动结束后, 上覆水中 Hg_P 含量降低.

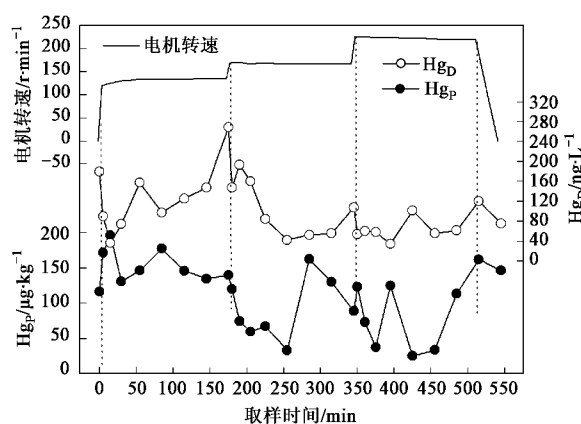


图 4 再悬浮过程中上覆水中 Hg_P 和 Hg_D 含量的变化

Fig.4 Variations of the concentrations of Hg_P and Hg_D in overlying water during sediment resuspension

从以上分析可以发现, 在不同强度扰动前后, 上覆水中 Hg_D 和 Hg_P 含量变化大体一致. 在一级和三级强度扰动前后, 上覆水中 Hg_D 和 Hg_P 含量均增加, 在二级强度扰动前后, 上覆水中 Hg_D 和 Hg_P 含量均降低. 这一结果说明再悬浮颗粒和水中的 Hg 与底部沉积物中的 Hg 发生了相互作用, 底部沉积物中的 Hg 可以通过平流方式进入上覆水体^[16], 上覆水

和颗粒物中的 Hg 也可以通过析出、沉降等过程进入底部沉积物. 在同一扰动强度下, 尽管上覆水中 Hg_0 和 Hg_p 含量相关性不显著, 但在某些时段仍出现相反的变化趋势, 其中一级扰动强度下 Hg_0 和 Hg_p 的这种对应趋势尤其明显(图 4), 在 Hg_0 含量下降时, Hg_p 含量会增加, 反之亦然, 说明在再悬浮过程中, 上覆水体中的 Hg 发生了吸附或解析, 且随扰动时间的增加, 吸附与解析作用会发生转换. 此外, 在每一扰动强度突然增加后, 上覆水中 Hg_0 含量都会在 5 min 之内迅速降低, 而在一级和三级扰动强度下, 上覆水中 Hg_p 含量在扰动开始 5 min 之内迅速增加, 说明当水体中悬浮颗粒含量突然增加时, 会迅速吸附上覆水体中的部分 Hg_0 .

2.4 再悬浮过程中 Hg 的释放特征

Hg 对溶解相和颗粒相的相对亲和性可以通过分配系数 K_d 来反映. $K_d = (Hg_p)/(Hg_0)$, 单位为 $L \cdot kg^{-1}$, 较高的 K_d 值说明 Hg 对颗粒相有较高的亲和性. 再悬浮过程中上覆水中 Hg 分配系数的变化见图 5. 相关分析表明, 上覆水中 Hg 的 $lg K_d$ 值与水体的 pH、Eh、DO、TSS 均没有显著的相关性. 在再悬浮沉积物中, pH、Eh、DO 和 TSS 综合的影响会使水体条件发生变化, 进而影响金属的迁移程度^[9].

当底部沉积物开始受到扰动后, 上覆水中悬浮颗粒含量大量增加, Hg 的 $lg K_d$ 也迅速增加, 在扰动 20 min 时达到最高值, 说明此时上覆水中的再悬浮颗粒对溶解态 Hg 产生了强烈的吸附作用, 使大量溶解态 Hg 结合到了再悬浮颗粒上. 之后, 随扰动时间增加, 上覆水中悬浮颗粒含量变化不大, 而 Hg 的 $lg K_d$ 值呈总体降低趋势. 根据 Honeyman 等^[22] 和 Benoit 等^[23] 的研究结果, 随颗粒含量增加, 溶解相中的胶体物质比例上升. Coquery 等^[24] 观察到 $lg K_d$ 随 SPM 含量增加显著降低, 最低值出现在再悬浮层, 并解释这是由 TSS 增加后, 经过过滤器(即溶解态)部分的胶体比例增加所引起的. 因此, 在再悬浮初期, 除有大量被再悬浮起来的细颗粒物质吸附 Hg 以外, 随上覆水中 DO 的增加, 部分再悬浮起来的金属硫化物发生了氧化, 使 Fe、Mn 等二价离子被释放出来, 并迅速形成水合铁锰氧化物胶体物质, 不断结合水中的 Hg, 使溶解态 Hg(包括胶体吸附部分)含量增加, 而颗粒相上结合的 Hg 则发生了释放.

随扰动强度进一步增大, 上覆水中的悬浮颗粒含量增多, 此时 Hg 的 $lg K_d$ 值也出现先增加后进一步降低的现象(图 5). 在扰动 30 min 之后, 上覆水中

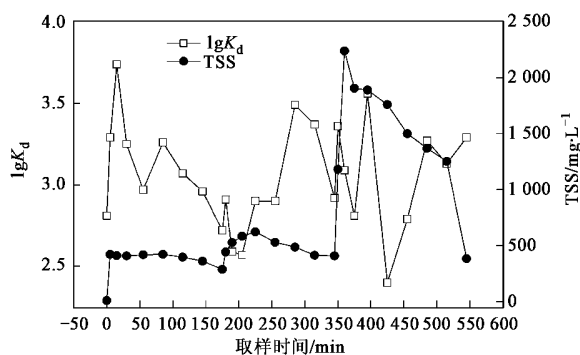


图 5 再悬浮过程中上覆水中 Hg 分配系数($lg K_d$)的变化

Fig. 5 Variations of the distribution coefficients($lg K_d$) for Hg in overlying water during sediment resuspension

部分悬浮颗粒在重力作用下发生沉降, 使水中悬浮颗粒含量降低, 而此时 Hg 的 $lg K_d$ 值却出现 1 个高峰值. 由于细颗粒(粉砂/粘土部分)相对较大颗粒($> 63 \mu m$)更能富集金属, 当上覆水中粒径较大的颗粒发生沉降后, 单位质量的悬浮颗粒中 Hg 的含量必然会增加. 峰值过后, 上覆水中 $lg K_d$ 值再次下降, 表现为 Hg_0 含量上升, Hg_p 含量下降(图 4), 说明结合在悬浮颗粒上的部分 Hg 被解析释放出来.

在三级扰动强度下, 上覆水中 Hg 的 $lg K_d$ 值变化类似于二级扰动强度, 只是在扰动后期, 上覆水中 Hg_0 和 Hg_p 含量都增加了. Hg_p 的增加是由粗颗粒沉降带来的“细颗粒浓缩效应”所致, 而 Hg_0 的增加除了不断再悬浮起来的硫化物的氧化释放外, 底部沉积物中的 Hg 也可以通过平流方式进入上覆水体^[16]. 此外, 还原沉积物中的有机碳能与许多金属形成络合物^[25], 在再悬浮过程中, 有机碳可通过几个途径氧化, 成为上覆水体中溶解态金属的一个可能来源.

3 结论

(1) 长江口沉积物在再悬浮过程中, 上覆水中 Hg_0 和 Hg_p 随扰动强度和扰动时间发生变化, 含量分别在 $34 \sim 268 \text{ ng} \cdot L^{-1}$ 和 $25 \sim 195 \mu g \cdot kg^{-1}$ 之间. 在不同强度扰动前后, 上覆水中 Hg_0 和 Hg_p 含量变化大体一致. 在一级强度和三级强度扰动前后, 上覆水中 Hg_0 和 Hg_p 含量均增加, 在二级强度扰动前后, 上覆水中 Hg_0 和 Hg_p 含量均降低.

(2) 在再悬浮过程中, 上覆水中 Hg 分配系数 $lg K_d$ 在 $2.4 \sim 3.7$ 之间变化, 与水体的 pH、Eh、DO、TSS 均没有显著的相关性, 上覆水中 Hg_0 和 Hg_p 的

行为受水体中各种物理、化学性质的综合影响。当扰动强度突然增大后,上覆水中悬浮颗粒含量增加, Hg 的 $\lg K_d$ 也迅速增大,在再悬浮初期尤其前 5min 之内,悬浮颗粒对溶解态 Hg 产生了强烈的吸附作用。之后随扰动时间的延长和悬浮颗粒含量的增加, Hg 的 $\lg K_d$ 值降低,由硫化物氧化释放的 Hg 被新近生成的铁锰水合氧化物等胶体物质吸附。

(3)在较强动力条件下,随扰动时间延长,部分粗颗粒会发生沉降,“细颗粒浓缩效应”使某些时段上覆水中 Hg_p 的含量增加。

参考文献:

- [1] Benoit J M, Gilmour C C, Mason R P, *et al.* Behavior of mercury in the Patuxent River estuary [J]. *Biogeochemistry*, 1998, **40**(2-3): 249-265.
- [2] Hare A, Stern G A, Macdonald R W, *et al.* Contemporary and preindustrial mass budgets of mercury in the Hudson Bay Marine System: The role of sediment recycling [J]. *Sci Total Environ*, 2008, **406**(1-2): 190-204.
- [3] Wang W X, Stupakoff I, Gagnon C, *et al.* Bioavailability of inorganic and methylmercury to a marine deposit feeding polychaete [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(17): 2564-2571.
- [4] Je C H, Hayes D F, Kim K S. Simulation of resuspended sediments resulting from dredging operations by a numerical flocculent transport model [J]. *Chemosphere*, 2007, **70**(2): 187-195.
- [5] Ankley G T, Di Toro D M, Hansen D J, *et al.* Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1996, **15**(12): 2056-2066.
- [6] Schäfer J, Blanc G, Audry S, *et al.* Mercury in the Lot-Garonne River system (France): Sources, fluxes and anthropogenic component [J]. *Appl Geochem*, 2006, **21**(3): 515-527.
- [7] Martino M, Turner A, Nimmo M, *et al.* Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the Mersey estuary [J]. *Mar Chem*, 2002, **77**(2-3): 171-186.
- [8] Cantwell M G, Burgess R M, Kester D R. Release and Phase Partitioning of Metals from Anoxic Estuarine Sediments during Periods of Simulated Resuspension [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(24): 5328-5334.
- [9] Simpson S L, Apte S C, Batley G E. Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(5): 620-625.
- [10] Cantwell M G, Burgess R M, King J W. Resuspension of contaminated field and formulated reference sediments Part I: Evaluation of metal release under controlled laboratory conditions [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(11): 1824-1831.
- [11] Kalnejais L H, Martin W R, Signell R P, *et al.* Role of sediment resuspension in the remobilization of particulate-phase metals from coastal sediments [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(7): 2282-2288.
- [12] 张战平,朱广伟,孙小静,等. 水动力扰动作用对太湖水体胶体相痕量金属浓度影响的模拟[J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(8): 1674-1680.
- [13] 毕春娟,陈振楼,许世远,等. 河口近岸水体中颗粒态重金属的潮周期变化[J]. *环境科学*, 2006, **27**(1): 132-136.
- [14] 成凌,程和琴,杜金洲,等. 长江口底沙再悬浮对重金属迁移的影响[J]. *海洋环境科学*, 2007, **26**(4): 317-320.
- [15] Lacerda L D, Gonçalves G O. Mercury distribution and speciation in waters of the coastal lagoons of Rio de Janeiro, SE Brazil [J]. *Mar Chem*, 2001, **76**(1-2): 47-58.
- [16] Heyes A, Miller C, Mason R P. Mercury and methylmercury in Hudson River sediment: impact of tidal resuspension on partitioning and methylation [J]. *Mar Chem*, 2004, **90**(1-4): 75-89.
- [17] Kim E H, Mason R P, Porter E T, *et al.* The effect of resuspension on the fate of total mercury and methyl mercury in a shallow estuarine ecosystem: a mesocosm study [J]. *Mar Chem*, 2004, **86**(3-4): 121-137.
- [18] Kim E H, Mason R P, Porter E T, *et al.* The impact of resuspension on sediment mercury dynamics, and methylmercury production and fate: A mesocosm study [J]. *Mar Chem*, 2006, **102**(3-4): 300-315.
- [19] Cantwell M G, Burgess R M. Variability of parameters measured during the resuspension of sediments with a particle entrainment simulator [J]. *Chemosphere*, 2004, **56**(1): 51-58.
- [20] 钱嫦萍,陈振楼,胡玲珍,等. 崇明东滩沉积物再悬浮对沉积物-水界面氮、磷交换行为的影响[J]. *环境科学*, 2003, **24**(5): 114-119.
- [21] Simpson S L, Apte S C, Batley G E. Effect of short-term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead, and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(21): 4533-4537.
- [22] Honeyman B D, Santschi P H. A Brownian-pumping model for oceanic trace metal scavenging: Evidence from Th isotopes [J]. *J Mar Res*, 1989, **47**(4): 951-992.
- [23] Benoit G. Evidence of particle concentration effect for lead and other metals in fresh waters based on ultraclean technique analyses [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, **59**(13): 2677-2687.
- [24] Coquery M, Cossa D, Sanjuan J. Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries [J]. *Mar Chem*, 1997, **58**(1-2): 213-227.
- [25] Mahony J D, Di Toro D M, Gonzalez A M, *et al.* Partitioning of metals to sediment organic carbon [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1996, **15**(12): 2187-2197.