

再悬浮作用下长江口近岸沉积物中 Cd、Pb 和 Cr 的迁移与释放

毕春娟, 陈振楼*, 李猛, 张晶晶, 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) 模拟装置, 实验测定了不同的扰动强度和时间对长江口沉积物中 Cd、Pb 和 Cr 再悬浮释放和迁移的影响. 在再悬浮过程中, 上覆水中溶解态 Cd、Pb 和 Cr 的质量浓度分别在 0.015 ~ 0.157、0.013 ~ 0.890 和 0.066 ~ 1.468 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间变化, 颗粒态 Cd、Pb 和 Cr 的含量分别在 0.37 ~ 5.40、8.3 ~ 137.1 和 31.6 ~ 557.7 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间变化. 在柱样表层生物膜未破坏以前, 生物膜上吸附的 Cd 向上覆水中发生了大量释放, 当部分生物膜被破坏以后, 沉积物中的 Pb 和 Cr 才向上覆水中发生短期的大量释放. 物理扰动强度是影响颗粒态重金属含量变化的主要因素. 再悬浮释放通量分析发现, 通过再悬浮过程释放到水体中的 Cd、Pb 和 Cr, 会被再悬浮颗粒重新吸附, 并在水动力条件减弱后, 逐渐沉降到底部沉积物中, 对长江口水生生态系统的危害性较小. 再悬浮过程中 Cd、Pb 和 Cr 主要通过以下过程完成迁移转化, 包括生物膜上吸附重金属的解吸释放、孔隙水中溶解态重金属的直接再悬浮和扩散释放、沉积物中硫化物结合态重金属的氧化释放、上覆水中悬浮颗粒对重金属的吸附以及沉淀等过程.

关键词: 再悬浮; 重金属; 沉积物; 长江口; 物理扰动

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2512-10

Transport and Release of Cd, Pb and Cr from the Yangtze Estuarine Sediments During Sediment Resuspension Event

BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, LI Meng, ZHANG Jing-jing, SUN Wei-wei

(Key Laboratory of Geographic Information Science, Ministry of Education, College of Resources and Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: The effects of resuspension energy and duration on release and transport of sediment bound Cd, Pb and Cr in the southern coastal areas of Yangtze Estuary were analyzed experimentally using a particle entrainment simulator (PES). In the sediment resuspension experiment, concentrations of dissolved Cd, Pb and Cr in the overlying water were 0.015-0.157, 0.013-0.890 and 0.066-1.468 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively, and concentrations of particulate Cd, Pb and Cr varied between 0.37-5.40, 8.3-137.1 and 31.6-557.7 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. Before the biofilm in column surface was not damaged by disturbance, a large number of Cd adsorption to biofilm was released to the overlying water during the resuspension, but after part of the biofilm was damaged with the enhanced disturbance energy, Pb and Cr were released from the sediments to overlying water in short term. Intensity of physical disturbance was the main factor that influenced the variation of particulate heavy metal concentrations. Results of resuspension fluxes showed that Cd, Pb and Cr released to the water by resuspension were then re-adsorption to suspended particles, and gradually deposited in the bottom sediments when the hydrodynamic conditions weakened, which had less harm to the aquatic ecosystems of Yangtze Estuary. The resuspension process of Cd, Pb and Cr mainly includes the following migration and transformation process: adsorptions of heavy metals in biofilm, direct release and diffusion of dissolved heavy metals from pore water, oxidative release of sulfide associated metals in sediments, re-adsorption of heavy metals to suspended particles in overlying water and deposition of particulate heavy metals.

Key words: resuspension; heavy metals; sediment; the Yangtze Estuary; physical disturbance

在河口和海岸水体中, 重金属大多结合在悬浮颗粒上, 并通过沉降过程累积于水体底部沉积物中^[1,2], 降低了对水生生物的毒害作用^[3]. 然而, 在较浅的水体环境中, 底部沉积物容易受到物理扰动发生再悬浮, 这种物理扰动包括潮汐、波浪等自然作用和船舶、疏浚及渔业活动的影响^[4,5]. 再悬浮是沉积物向水体释放重金属的一个非常重要的过程, 如酸可挥发硫 (AVS) 容易在再悬浮的条件下被氧

化^[6,7], 原本与硫化物等结合在一起的重金属可能会重新释放出来, 从而对水环境产生负面影响^[8]. 这使得对物理扰动条件下沉积物中重金属的再悬浮

收稿日期: 2010-10-31; 修订日期: 2010-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40701164, 40971259); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07317-006)

作者简介: 毕春娟 (1976 ~), 女, 博士, 副教授, 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

研究有着独特的意义. 大多数研究发现,再悬浮的沉积物颗粒一旦进入水体中,各种地球化学作用就会使原先结合在固相中的重金属重新变为溶解态^[9-13],增加了重金属的生物可利用性^[3,10]. 重金属的再悬浮行为受重金属本身性质的影响,并不会表现出一致的规律^[13]. 沉积物的扰动会导致沉积物化学特性的改变,并进而引起累积于沉积物中的污染物的迁移与转化^[14]. 在缺氧沉积物中,以硫化物形态存在的重金属在再悬浮作用下的解吸速率变化较大,如 Hg、Pb 和 Cu 的释放比 Zn 的释放要快得多^[15]. 引起沉积物再悬浮的动力条件随时间变化较大,影响着颗粒物在水体中的沉降速率和重金属污染物的滞留时间. 研究发现,氧化条件下 Zn 能快速再次吸附到颗粒物上^[16],而 Cd 在水相中的滞留时间比其它重金属要长得多^[17].

长江口是一个典型的开放系统,容易受潮汐、波浪以及风暴潮等自然作用和渔业活动、船舶航行等人为活动的干扰,使累积于沉积物中的重金属发生再悬浮,并在不同介质中重新分配. 目前,仅有少数研究通过现场观测或模拟实验,直接或间接探讨了长江口水体中重金属的再悬浮行为^[18-21]. 有关长江口沉积物再悬浮过程中 Cd、Pb 和 Cr 的释放过程,特别是不同动力条件下 Cd、Pb 和 Cr 的动态释放过程,以及水体 pH 和 DO 等化学性质对 Cd、Pb 和 Cr 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),分析了再悬浮作用下长江口沉积物中 Cd、Pb 和 Cr 的再悬浮迁移和转化过程,以期为控制河口水体中 Cd、Pb 和 Cr 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 研究区概况

长江口为非正规半日浅海潮,是一个中等强度的潮汐河口. 波浪和潮流是引起沉积物再悬浮的 2 个主要因子. 风浪控制着沉积物再悬浮的季节变化^[22],夏季风暴潮时常袭击长江口地区,使整个长江口区域的沉积物侵蚀严重,经历了强烈的再悬浮过程^[23,24]. 潮流控制着潮汐循环过程中沉积物的再悬浮^[22],潮流能量向陆地方向逐渐减弱,最大流速在光滩带为 $1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,在盐沼带减弱为 $0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[25]. 沉积物粒径向陆地方向也逐渐降低,在光滩带以粉砂/砂质粉砂为主,在盐沼带以黏土质粉砂为主^[26].

长江口水域是上海市和江苏省的主要取水口,

上海的陈行水库和在建的青草沙水库,以及江苏南通市的洪港、狼山、李港取水口等都分布在长江口,这些饮用水源地都是典型的开放系统,通过再悬浮进入水体中的有毒重金属,势必会影响长江口饮用水源地的水质安全. 样品采集地点位于长江口南岸宝钢水库附近^[21],上海饮用水源地陈行水库就紧邻宝钢水库南部,为上海市提供着 30% 的生活用水.

1.2 样品的采集

2008 年 12 月在长江口南岸宝钢水库附近^[21],于落潮时用内径为 127 mm、高 280 mm 的有机玻璃管采集 20 cm 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. 在实验室中,随机抽取一根柱样,在 N_2 环境中,按 1、2、2、5 cm 间距将上部 10 cm 沉积物分样,作为再悬浮实验的对照柱样. 取分层样品的部分沉积物在 $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速上离心 15 min,抽取上清液,经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后,加 HNO_3 调 $\text{pH} < 2$,待测.

1.3 实验室模拟

参考 Tsai 等^[27]研制的再悬浮实验装置设计原理,本研究组自行设计了 PES 装置,并由华东师范大学科教仪器厂加工完成^[28]. 该装置通过变速电机驱动带孔的有机玻璃圆盘上下振动,产生扰动能量,从沉积物表面产生夹带颗粒. PES 装置能重复沉积物再悬浮的各种模拟条件, Cantwell 等^[13]研究发现,在相同的再悬浮条件下,沉积物样品的再悬浮重复实验结果差异较小. 因此, PES 装置是评估污染物再悬浮迁移的一种极有价值的工具.

随机抽取一根柱样,切去底部沉积物,保留的 10 cm 柱样垂直装入同样内径和高度的有机玻璃桶中,并慢慢注入当地上覆水样 1.4 L,在此过程中避免扰动沉积物表面结构,在室温下静置过夜. PES 装置取样口距沉积物表面 3 cm,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 20°C ,利用电动机带动有机玻璃圆盘上下振动. 再悬浮预实验发现,由于采集柱样表面长有一层生物膜,振动频率较低时再悬浮起来的颗粒物较少,当振动频率达到 $270 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,生物膜会被破坏掉,导致悬浮颗粒含量大量增加. 因此,在动力再悬浮实验设计时,设置了 4 级振动频率: I 级 (126.9 ± 1.4) $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、II 级 (172.9 ± 1.9) $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、III 级 (218.9 ± 2.7) $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 IV 级 (293.4 ± 0.1) $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,每一振动频率取样时间间隔为:5、15、

15、30 min, 4 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(V 级)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 0.45 μm 的微孔滤膜真空抽滤,滤液装入 100 mL 聚乙烯塑料瓶中,加 HNO₃ 调 pH < 2,低温保存,滤膜冷冻保存. 取样结束后,立即补充等量上覆水. 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、温度和溶解氧(DO)的变化. 实验结束后,将再悬浮柱样按 1、2、2、5 cm 间距分样,用于沉积物理化性质和重金属总量测定. 取分层样品的部分沉积物在 3 500 r·min⁻¹ 的转速上离心 15 min,抽取上清液,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,加 HNO₃ 酸化至 pH < 2 待测.

1.4 分析方法

用于悬浮颗粒含量测定的水样用预先恒重的 0.45 μm 微孔滤膜过滤,悬浮颗粒含量用烘干失重法测得. 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,硫化物含量采用亚甲基蓝分光光度法测定^[29],温度和 pH 用便携式 IQ150 pH/mV 仪测定,DO 用 YSI55 溶解氧仪测定,沉积物粒度用激光粒度仪(Beckman LS 13320)测定.

带有悬浮颗粒物的滤膜冷冻后,用 CHRIST Alpha 1-4 冻干机冻干,装入密封袋中低温保存. 沉积物样品经冷冻干燥并研磨均匀后,过 240 目尼龙筛,过筛后的样品装入密封袋内低温保存. 沉积物与悬浮颗粒样品参考美国 EPA3052 方法用酸溶法(HNO₃-HClO₄-HF)微波加热消解,以备重金属总量分析. 每批样品同步做试剂空白. 消解液中的 Pb、Cd 用 Perkin Elmer 公司生产的 AANALYST 800 型

原子吸收光谱仪石墨炉测定(检测限分别为 0.02 μg·L⁻¹和 0.001 μg·L⁻¹),Cr 用火焰法测定(检测限为 0.03 μg·L⁻¹),均以 Zeeman 效应作为背景校正. 为检测实验分析的可靠性,随机抽取一个样品作 5 次重复实验,各元素的相对标准偏差均小于 5%,此外,还同步分析了长江底部沉积物标准物质(GBW 07309),各重金属元素的回收率都控制在 90% 以上. 水体样品中 Pb、Cd、Cr 均用 Thermo Finnigan MAT 生产的 Element2 型高分辨率电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定.

2 结果与讨论

2.1 沉积物的物理化学性质

表 1 列出了对照柱样和再悬浮柱样中沉积物的各理化参数值. 沉积物 pH 随深度变化不大,在 6.85 ~ 7.23 之间,但在表层 0 ~ 1 cm 沉积物中 pH 值相对较高,再悬浮柱样沉积物的 pH 值总体上低于对照柱样. 对照柱样有机质含量为 3.0% ~ 5.3%,3 cm 以下沉积物中的含量高于表层沉积物,再悬浮柱样有机质含量为 3.7% ~ 5.2%,表层和底部沉积物含量都较高. 对照柱样硫化物含量在 2.62 ~ 9.48 μg·g⁻¹之间变化,底层硫化物含量高于表层,再悬浮柱样硫化物含量在 0.76 ~ 6.59 μg·g⁻¹之间,1 ~ 5 cm 深度沉积物中硫化物含量大量减少,说明受再悬浮扰动以后,该层沉积物中的部分硫化物发生了氧化,结合在硫化物上的重金属必将发生释放. 从沉积物粒度来看,对照柱样与再悬浮柱样沉积物均以粉砂(2 ~ 63 μm)为主,但再悬浮柱样上部沉积物,尤其是表层 0 ~ 3 cm 的沉积物平均粒径远大于对照柱样,表现为 63 ~ 200 μm 粒径的沉积物所占比例升高,说明物理扰动停止后,在 30 min 的静止过程中,粗颗粒发生了大量沉降,但细颗粒组分尤其是黏土颗粒仍大量存在于上覆水中.

表 1 对照柱样和再悬浮柱样沉积物理化参数变化
Table 1 Variations of physical and chemical parameters in the control sediments and experiment sediments

样品	分层/cm	pH	T/℃	平均粒径 /μm	<2 μm /%	2 ~ 63 μm /%	63 ~ 200 μm /%	硫化物 /μg·g ⁻¹	有机质 /%	含水率 /%
对照柱样	0 ~ 1	7.23	17	25.59	14.6	77.2	6.7	2.62	3.8	37.0
	1 ~ 3	7.07	16.8	28.22	11.2	77	5.9	2.78	3.0	30.9
	3 ~ 5	7.17	6.8	16.45	17.3	79.1	3.5	9.48	5.3	37.5
	5 ~ 10	6.85	4.9	22.77	16.6	76.5	4.7	6.45	5.2	37.8
再悬浮柱样	0 ~ 1	7.03	17.2	32.36	13.2	74.3	9.4	2.74	5.0	46.4
	1 ~ 3	6.89	17.2	46.65	12	67.6	15	0.76	4.2	39.7
	3 ~ 5	6.85	17.2	27.11	10.1	82	5.3	2.38	3.7	32.8
	5 ~ 10	6.91	16.7	16.12	16.9	79.1	4	6.59	5.2	36.7

2.2 再悬浮过程中上覆水体理化性质的变化

由于再悬浮柱样表层长有一层生物膜,对沉积物的再悬浮起了一定的阻碍作用,虽然Ⅰ级和Ⅱ级扰动强度下,悬浮颗粒含量在扰动强度改变后 20 min 时达到一个相对高值,但在Ⅲ级扰动强度下,悬浮颗粒含量反而略有降低(图 1). 在Ⅳ级扰动强度下,表层生物膜只有部分被破坏,水体中悬浮颗粒物含量随扰动时间迅速增加,但再悬浮起来的颗粒含量受到较大限制,而且随扰动时间延长,生物膜破坏程度加大,悬浮颗粒含量持续上升. 扰动结束后,悬浮颗粒含量再次降低(图 1). 上覆水 pH 值在 7.05 ~ 7.67 之间变化,随扰动强度和扰动时间增加而上升,扰动结束静置 30 min 后,pH 达到本实验最高值(图 1). 这与 Cantwell 等^[30]的研究结果一致,说明上覆水的缓冲能力非常强,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^[31]. 上覆水中 DO 饱和率也随扰动强度和扰动时间的增加而上升,但当扰动频率 > 218.9 r · min⁻¹ 时,水中 DO 饱和率趋于恒定,在 87% 上下波动(图 1),说明上覆

水中由曝气效应增加的 DO 与再悬浮起来的硫化物等耗氧性物质消耗的 DO 达到了一个动态平衡.

2.3 上覆水中溶解态和颗粒态重金属含量的变化特征

在再悬浮过程中,溶解态 Cd、Pb 和 Cr 的含量分别在 0.015 ~ 0.157、0.013 ~ 0.890 和 0.066 ~ 1.468 μg · L⁻¹ 之间变化,颗粒态 Cd、Pb 和 Cr 的含量分别在 0.37 ~ 5.40、8.3 ~ 137.1 和 31.6 ~ 557.7 μg · g⁻¹ 之间变化,2 种形态重金属在再悬浮过程中变幅均较大(图 2).

扰动开始后,上覆水中溶解态 Cd(Cd_d) 含量随扰动时间延长而增加,在Ⅱ级扰动强度扰动 20 min 时达到本实验最高值,之后含量逐渐降低,即使扰动强度增大到使表层生物膜破坏以后,Cd_d 含量依然趋于降低. 上覆水中溶解态 Pb(Pb_d) 的含量在Ⅰ级扰动强度下变化不大,在Ⅱ级和Ⅲ级扰动强度下仅有少许增加,溶解态 Cr(Cr_d) 的含量在Ⅰ级扰动强度下逐渐增加,之后又趋于降低,随扰动强度增大没有明显峰值. 但在Ⅳ级扰动强度下,Pb_d 和 Cr_d 含量均在扰动 20 min 时含量大幅增加,之后随扰动时间延长而降低. 从以上变化特征可以看出,在柱样表层生物膜未破坏以前,只有 Cd_d 含量随扰动时间和扰动强度增加大幅上升,Pb_d 和 Cr_d 的最大含量出现在生物膜破坏后的扰动初期,说明表层生物膜上吸附了较多的 Cd,上覆水中增加的 Cd 主要来源于生物膜上吸附 Cd 的释放,而 Pb、Cr 主要存在于沉积物中,当生物膜被破坏以后,沉积物中的 Pb 和 Cr 才向上覆水中发生短期的大量释放.

上覆水中颗粒态 Cd(Cd_p)、Pb(Pb_p) 和 Cr(Cr_p) 的含量变化规律相似(图 2),在Ⅰ级和Ⅱ级扰动强度下,3 种颗粒态重金属含量均在扰动开始后的前 20 min 内出现峰值含量,在Ⅲ级扰动强度下,3 种颗粒态重金属含量变化不大,与上覆水中悬浮颗粒含量的变化规律一致,说明前 3 个阶段颗粒态重金属主要来源于底部沉积物的再悬浮颗粒,物理扰动强度是影响其变化的主要因素. 在Ⅳ级扰动强度下,随水中悬浮颗粒含量的大幅增加,颗粒态重金属含量仅略微增加,“粗颗粒稀释效应”是引起这种变化的主要原因^[32]. 扰动结束后,上覆水中 Cd_p 和 Pb_p 含量又有大幅增加,Cr_p 含量增加较少,这是因为水中粒径较大的颗粒沉降以后,单位质量的悬浮颗粒中细颗粒组分增多,而细颗粒中吸附富集的重金属较多^[25,33],使上覆水中颗粒态重金属含量增加.

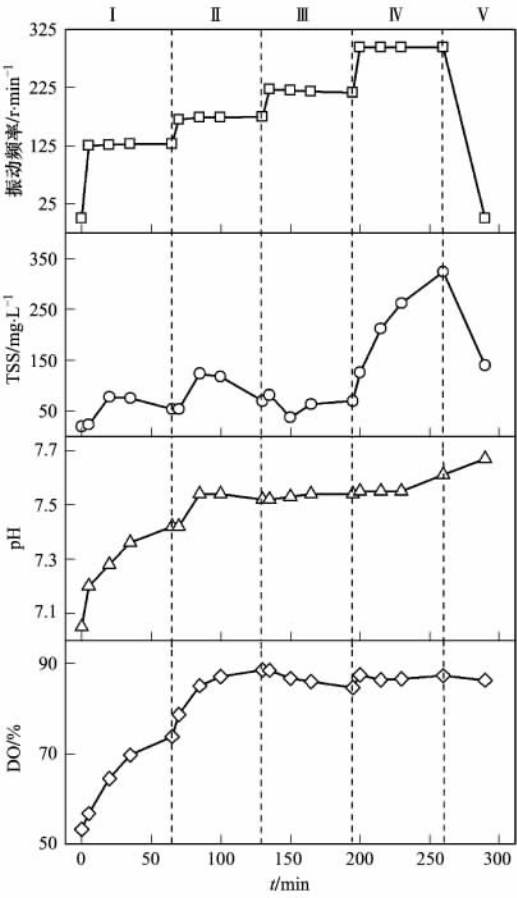


图 1 再悬浮过程中上覆水中 TSS 含量与水体 pH/DO 变化特征
Fig. 1 Variations of TSS content and pH/DO in the overlying water during sediment resuspension

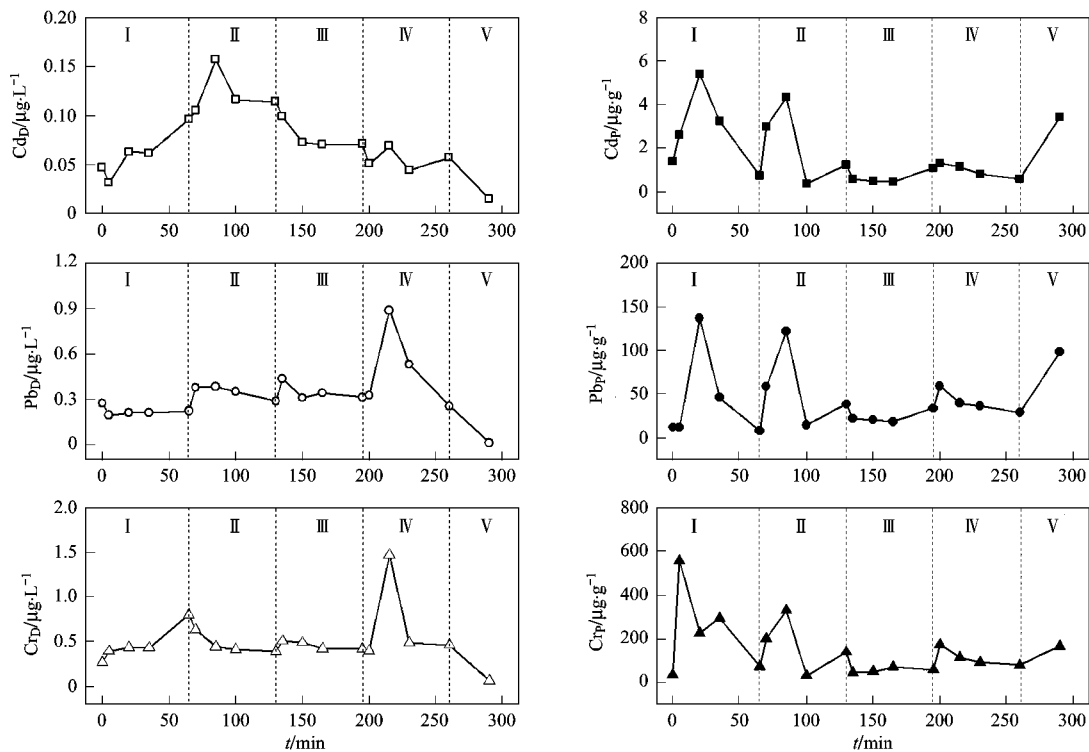


图2 再悬浮过程中上覆水中溶解态和颗粒态Cd、Pb和Cr含量的变化特征

Fig. 2 Variations of dissolved and particulate Cd, Pb and Cr concentrations in overlying water during sediment resuspension experiment

2.4 沉积物与孔隙水中重金属的垂向变化特征

对照柱样沉积物中Cd和Cr的含量分布规律类似,在次表层1~3 cm出现最低值,向下随深度增加,含量上升. Pb的垂向分布略有差异,从表层一直到5 cm深度,含量逐渐增加,向下稍有降低[图3(a)]. 再悬浮实验柱样沉积物中这3种重金属的垂向分布特征一致,均在次表层1~3 cm出现最低值,向下随深度增加,含量上升[图3(c)]. 重金属在柱样中的这种垂向分布特征与沉积物中的有机质含量和沉积物粒径密切相关,Pearson相关分析表明,沉积物中Cd、Cr与有机质显著相关,相关系数分别为0.883($p < 0.01$)和0.829($p < 0.05$),Pb与黏土百分含量显著相关,相关系数达到0.744($p < 0.05$).

对照柱样孔隙水中Cd、Pb和Cr的含量范围分别为0.08~0.16、1.14~7.10和0.80~5.31 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,明显高于上覆水中三者的含量(图2),而且垂向分布规律一致,均在3~5 cm深度范围内出现峰值含量[图3(b)]. 再悬浮柱样孔隙水中Cd、Pb和Cr的含量明显低于对照柱样,三者含量范围分别为0.04~0.10、0.46~1.59和1.04~2.03 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,均在3 cm深度以下迅速降低[图3(d)]. 说明经再悬浮以后,沉积物孔隙水中的重金属向上

覆水体发生了释放,沉积物次表层3~5 cm深度孔隙水中的溶解态重金属在浓度差的作用下向上发生了扩散迁移.

2.5 沉积物与上覆水中重金属的分配系数

重金属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. $K_d = (M_p)/(M_D)$,单位为 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$,式中 M_p 为颗粒态重金属含量, M_D 是溶解态重金属含量,较高的 K_d 值说明重金属对颗粒相有较高的亲和性. 对照柱样和再悬浮实验用柱样中Cd、Pb和Cr在孔隙水和沉积物间的分配系数见表2,其 $\lg K_d$ 值分别在3.3~4.0、3.8~5.0和4.2~5.0之间,Pb、Cr与颗粒物表现出相对较高的亲和性. 对照柱样中3种重金属的 $\lg K_d$ 值在3~5 cm深度出现低值,而再悬浮柱样中3种重金属的 $\lg K_d$ 值在表层出现较低值,向下 $\lg K_d$ 值增大,说明经再悬浮以后,下层沉积物中的溶解态重金属发生了迁移,使重金属与颗粒物的亲和性较高.

再悬浮过程中上覆水中Cd、Pb和Cr的 $\lg K_d$ 值分别为3.5~4.9、4.6~5.8和4.9~6.1,明显高于这3种重金属在沉积物表层孔隙水中的分配系数,说明在再悬浮过程中,上覆水中Cd、Pb和Cr与孔隙水相比,更倾向于结合在悬浮颗粒上. 3种重金

属的 $\lg K_d$ 值随扰动强度和扰动时间发生一致的变化规律,当扰动结束并静置 30 min 后,Cd、Pb 和 Cr

的 $\lg K_d$ 值都大幅增加,分别上升到 5.4、6.9 和 6.4 (图 4),与悬浮颗粒表现出较高的亲和性.

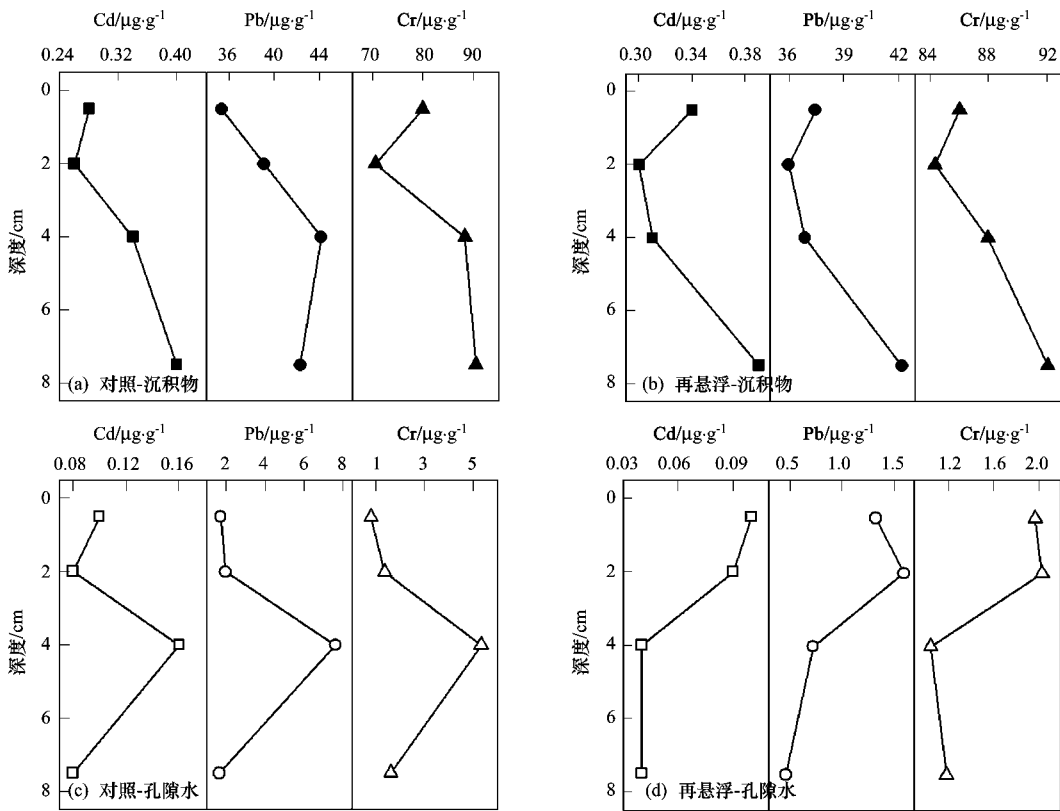


图 3 对照柱样与再悬浮柱样沉积物和孔隙水中重金属的垂向变化特征
Fig. 3 Vertical distributions of heavy metals in sediments and porewater of the control core and experiment core

表 2 柱样沉积物中 Cd、Pb 和 Cr 的分配系数 ($\lg K_d$)				
Table 2 Partitioning coefficients ($\lg K_d$) of Cd, Pb and Cr in core sediments				
样品	深度/cm	Cd	Pb	Cr
对照柱样	0 ~ 1	3.5	4.5	5.0
	1 ~ 3	3.5	4.4	4.7
	3 ~ 5	3.3	3.8	4.2
	5 ~ 10	3.7	4.6	4.7
再悬浮柱样	0 ~ 1	3.5	4.5	4.6
	1 ~ 3	3.5	4.4	4.6
	3 ~ 5	3.9	4.7	4.9
	5 ~ 10	4.0	5.0	4.9

总体来看,无论是孔隙水还是上覆水中,Cd 的分配系数最小,Cr 的分配系数最大,说明 Cr 更易于结合在颗粒物上. 有研究发现,随水中悬浮颗粒含量增加,重金属的分配系数降低^[34,35],这是因为随悬浮颗粒含量增加,过滤相中胶体态物质的含量也随之增加^[34]. 胶体态物质对重金属的吸附使金属元素更易于存在于溶解相中. 但在本研究中并没有出现类似规律,上覆水中 Cd、Pb 和 Cr 的 $\lg K_d$ 值与

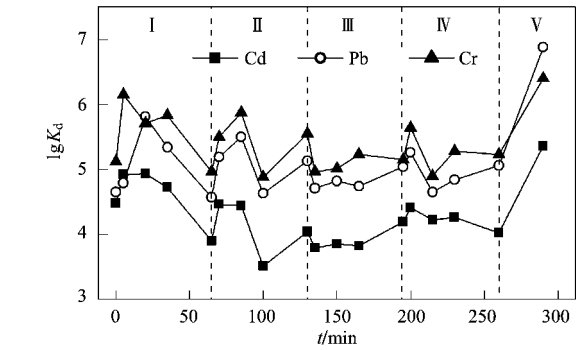


图 4 再悬浮过程中上覆水中 Cd、Pb 和 Cr 分配系数 ($\lg K_d$) 的变化
Fig. 4 Variations of partitioning coefficients ($\lg K_d$) of Cd, Pb and Cr in overlying water during sediment resuspension experiment

悬浮颗粒含量之间并不存在明显的负相关关系(图 5). 相反,在 I 级和 II 级扰动强度下,随水中悬浮颗粒含量增加,Cd、Pb 和 Cr 的 $\lg K_d$ 值反而增大,尤其是 Pb 和 Cr 增加的 $\lg K_d$ 值超过 1(图 4),说明此时再悬浮起来的颗粒物对上覆水中的溶解态重金属起

了较强的吸附作用. 文献[6,36]也得出相似的结论,在再悬浮过程中,溶解态的 Zn、Cu 和 Pb 被重新吸附到颗粒物上,而 Cd 仍在水体中能保持数周,其中锰氧化物在 Cd 的滞留、迁移和有效性方面扮演着重要角色^[37].

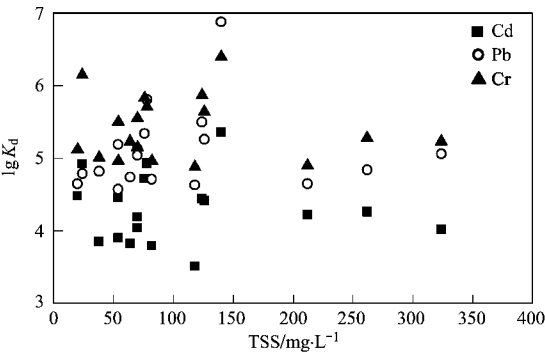


图5 再悬浮过程中 Cd、Pb 和 Cr 分配系数 (lgK_d) 与悬浮颗粒含量散点图

Fig. 5 Scatter of Cd, Pb and Cr partitioning coefficients (lgK_d) with concentrations of TSS during sediment resuspension experiment

2.6 再悬浮过程中重金属的通量变化

若将再悬浮过程中由孔隙水扩散释放出的溶解态重金属和再悬浮颗粒上解吸下来的重金属都计入重金属的通量,则可利用式(1)计算出溶解态重金属和颗粒态重金属的再悬浮通量.

$$F_i = (\bar{c}_i - c_{i-1,j}) \times V / (T_i \times A) \tag{1}$$

式中, F_i 为再悬浮实验第 i 阶段重金属的平均通量 [$\mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$], $\bar{c}_i$ 为第 i 阶段重金属的平均含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), $c_{i-1,j}$ 为第 $i-1$ 阶段第 j 次采集样品中重金属的含量,计算过程中 j 均取最后一次采集样品中的重金属含量值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为再悬浮装置中上覆水的体积 (L), T_i 为再悬浮实验第 i 阶段所用时间 (min), A 为再悬浮柱样表面面积 (m^2).

若将悬浮颗粒含量代入上式,则可计算出每一实验阶段悬浮颗粒平均通量 [$\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$] [图 6(a)]. 在 I 级和 II 级扰动强度下,上覆水中悬浮颗粒表现为正通量,在 III 级扰动强度下,由于沉积物表面生物膜的阻挡作用,悬浮颗粒出现负通量,说明沉积物没有被进一步扰动起来,上覆水中的部分粗颗粒在重力作用下发生了沉降. 在 IV 级扰动强度下,沉积物表面部分生物膜被破坏,上覆水中悬浮颗粒通量大量增加,在扰动结束静置 30 min 后,悬浮颗粒发生大量沉降.

在再悬浮过程中,上覆水中 Cd_D 和 Cd_P 的平均通量分别为 $-0.15 \sim 0.10 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ 和 $-0.28 \sim 1.03 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$,在 I 级和 II 级扰动强度下均出现正通量 [图 6(b)],说明随水中悬浮颗粒含量的增加,沉积物中的 Cd_D 向上覆水发生了释放,再悬浮颗粒对 Cd_D 的吸附使 Cd_P 含量也随之增加,随着悬浮颗粒及其吸附 Cd 的沉降,Cd_D 和 Cd_P 在 III 级扰动强度下均出现负通量. 在 IV 级较大

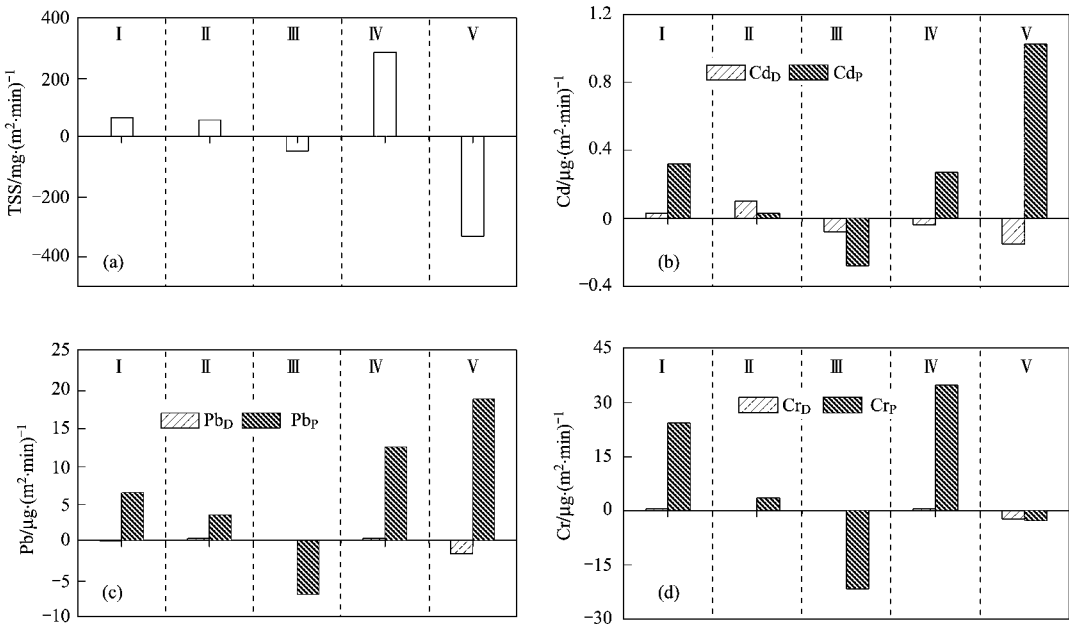


图6 再悬浮过程中沉积物-水界面悬浮颗粒与重金属通量变化

Fig. 6 Variations of fluxes of TSS and heavy metals in the sediment-water interface during sediment resuspension

扰动强度下, Cd_D 仍表现为负通量, Cd_P 出现正通量, 但通量值并不大, 说明在生物膜破坏以后, 伴随沉积物的大量悬浮, 仅有少量 Cd 发生释放, 并且部分 Cd_D 被悬浮颗粒所吸附. 当扰动结束以后, 上覆水中主要表现为悬浮颗粒的吸附, 使 Cd_D 的负通量和 Cd_P 的正通量都大量增加.

在再悬浮过程中, 上覆水中 Pb_D 和 Pb_P 的平均通量分别为 $-1.80 \sim 0.25 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ 和 $-7.07 \sim 18.51 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$, Cr_D 和 Cr_P 的平均通量分别为 $-2.36 \sim 0.42 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ 和 $-21.65 \sim 34.77 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$, 这 2 种元素的通量值变化表现出一定的相似性[图 6(c)、6(d)]. 在 I ~ IV 级扰动强度下, Pb_D 和 Cr_D 的通量值均较小, 主要表现为正通量, Pb_P 和 Cr_P 表现出与悬浮颗粒一致的通量变化特征, 说明由沉积物中释放的溶解态 Pb 和 Cr 能迅速被再悬浮颗粒所吸附, 并且可以随悬浮颗粒一起发生沉降. 当扰动结束后, Pb_D 和 Cr_D 的通量均变为负值, 但 Pb_P 出现较高的正通量, 而 Cr_P 则出现负通量, 说明此时上覆水中以悬浮颗粒对 Pb 和 Cr 的吸附作用为主, Pb 主要吸附在较细的颗粒物上, 而 Cr 主要吸附在相对较粗的颗粒上, 并在重力作用下发生了沉降.

生物膜存在于河流、湖泊和湿地环境中表层沉积物表面上, 富集重金属的能力远大于沉积物的富集能力^[38,39]. 综合以上分析可以看出, 在沉积物表面生物膜未被破坏前, 随水体扰动强度增大, 生物膜上吸附的 Cd、Pb 和 Cr 向上覆水体发生了释放, 并被再悬浮颗粒所吸附, 但悬浮颗粒对 Pb 和 Cr 的吸附速率要大于对 Cd 的吸附速率, 之后随扰动时间延长, 部分悬浮颗粒及其吸附的重金属一起发生了沉降. 当沉积物表面部分生物膜被破坏以后, 沉积物孔隙水及硫化物结合态重金属被再悬浮进入上覆水体, 并进而被再悬浮颗粒所吸附, 扰动结束后, 吸附作用仍是控制上覆水中重金属行为的主要作用过程. 可见, 突然变强的水动力条件虽然可以引起沉积物中 Cd、Pb 和 Cr 的短期释放, 但再悬浮颗粒对这 3 种重金属的吸附作用会除去上覆水中释放的溶解态重金属, 并在水动力条件减弱后, 逐渐沉降到底部沉积物中. 因此, Cd、Pb 和 Cr 的再悬浮过程对长江口水生生物的生态危害较小.

2.7 再悬浮过程中重金属的迁移转化规律

再悬浮过程中 Cd、Pb 和 Cr 的迁移转化主要通过以下 6 个过程完成, 包括生物膜上吸附重金属的再悬浮释放、孔隙水中溶解态重金属的再悬浮释放

和扩散释放、沉积物中酸可挥发硫结合态重金属的再悬浮氧化释放、上覆水中悬浮颗粒对重金属的吸附、上覆水中颗粒态重金属的沉淀等过程. Cd、Pb 和 Cr 在各个过程中的迁移转化随扰动强度发生变化, 从沉积物的再悬浮过程开始到颗粒物的沉降为止, 形成较为完成的再悬浮循环过程. 当沉积物受到物理扰动发生再悬浮以后, 首先是结合在沉积物表面生物膜上的 Cd 发生再悬浮释放, Pb、Cr 也有部分释放, 生物膜被破坏以后, 由于沉积物表层孔隙水中的溶解态重金属浓度高于上覆水中的浓度(图 2 和图 3), 溶解态 Cd、Pb 和 Cr 会发生直接释放, 表层沉积物中酸可挥发硫结合态 Cd、Pb 和 Cr 在氧化条件下也会被氧化释放出来, 其中 Pb、Cr 的释放尤为明显, 增加了上覆水中溶解态 Cd、Pb 和 Cr 的含量. 此时, 次表层孔隙水中的溶解态 Cd、Pb 和 Cr 在浓度差作用下向上发生扩散迁移. 在上覆水中, 伴随溶解态 Cd、Pb 和 Cr 含量的增加, 悬浮颗粒也大量增加, 上覆水中的颗粒物对溶解态重金属产生较强的吸附作用, 但悬浮颗粒对 Pb 和 Cr 的吸附速率要大于对 Cd 的吸附速率. 随着扰动强度的减弱, 上覆水中的颗粒物及其吸附的 Cd、Pb 和 Cr 大量发生沉降, 重新进入沉积物中, 使沉积物表层发生 Cd、Pb 和 Cr 的富集, 并通过 Cd、Pb 和 Cr 的吸附-解吸平衡过程, 在沉积物与孔隙水中发生重新分配.

3 结论

(1) 在再悬浮过程中, 溶解态 Cd、Pb 和 Cr 的含量分别在 $0.015 \sim 0.157$ 、 $0.013 \sim 0.890$ 和 $0.066 \sim 1.468 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间变化, 颗粒态 Cd、Pb 和 Cr 的含量分别在 $0.37 \sim 5.40$ 、 $8.3 \sim 137.1$ 和 $31.6 \sim 557.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间变化. 柱样表层生物膜上吸附了较多的 Cd, 上覆水中增加的 Cd 主要来源于生物膜上吸附 Cd 的释放, 而 Pb、Cr 主要存在于沉积物中, 当生物膜被破坏以后, 沉积物中的 Pb 和 Cr 才向上覆水中发生短期的大量释放.

(2) 在再悬浮过程中, 上覆水中 Cd_D 和 Cd_P 的平均通量分别为 $-0.15 \sim 0.10 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ 和 $-0.28 \sim 1.03 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$, Pb_D 和 Pb_P 的平均通量分别为 $-1.80 \sim 0.25 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ 和 $-7.07 \sim 18.51 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$, Cr_D 和 Cr_P 的平均通量分别为 $-2.36 \sim 0.42 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ 和 $-21.65 \sim 34.77 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$. 通过再悬浮过程释放到水体中 Cd、Pb 和 Cr, 会很快被再悬浮颗粒吸附, 并在水动力条件减弱后, 逐渐沉降到底部沉

积物中. 因此, Cd、Pb 和 Cr 的再悬浮迁移过程对长江口水生生态系统的危害性较小.

(3)再悬浮过程中 Cd、Pb 和 Cr 的迁移转化过程包括:生物膜上吸附重金属的解吸释放、孔隙水中溶解态重金属的再悬浮释放和扩散释放、沉积物中酸可挥发硫结合态重金属的氧化释放、上覆水中悬浮颗粒对重金属的吸附以及上覆水中颗粒态重金属的沉淀等过程.

参考文献:

- [1] Mason R P, Lawson N M, Lawrence A L, *et al.* Mercury in the Chesapeake Bay [J]. *Marine Chemistry*, 1999, **65**(1-2): 77-96.
- [2] Acevedo-Figueroa D, Jiménez B D, Rodríguez-Sierra C J. Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **141**(2): 336-342.
- [3] Ankley G T, Di Toro D M, Hansen D J, *et al.* Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, **15**(12): 2056-2066.
- [4] Ferré B, Durrieu de Madron X, Estournel C, *et al.* Impact of natural (waves and currents) and anthropogenic (trawl) resuspension on the export of particulate matter to the open ocean: Application to the Gulf of Lion (NW Mediterranean) [J]. *Continental Shelf Research*, 2008, **28**(15): 2071-2091.
- [5] Kularatne S, Pattiaratchi C. Turbulent kinetic energy and sediment resuspension due to wave groups [J]. *Continental Shelf Research*, 2008, **28**(6): 726-736.
- [6] Calmano W, Förstner U, Hong J. Mobilization and scavenging of heavy metals following resuspension of anoxic sediments from the Elbe River [A]. In: Alpers C N, Blowes D W, (Eds). *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation* [C]. Washington, D C: American Chemical Society, 1994. 298-321.
- [7] Saulnier I, Mucci A. Trace metal remobilisation following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada [J]. *Applied Geochemistry*, 2000, **15**(2): 191-210.
- [8] USEPA, 823-R-97-006. The incidence and severity of sediment contamination in surface of the United States [R]. Washington DC: USEPA, 1997.
- [9] Christensen E R. Metals, acid-volatile sulfides, organics, and particles distributions of contaminated sediments [J]. *Water Science and Technology*, 1998, **37**(6-7): 149-156.
- [10] Nayar S, Goh B P L, Chou L M. Environmental impact of heavy metals from dredged and resuspended sediments on phytoplankton and bacteria assessed in situ mesocosms [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, **59**(3): 349-369.
- [11] Price N B, Karageorgis A P, Kaberi H, *et al.* Temporal and spatial variations in the geochemistry of major and minor particulate and selected dissolved elements of Thermaikos Gulf, Northwestern Aegean Sea [J]. *Continental Shelf Research*, 2005, **25**(19-20): 2428-2455.
- [12] 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]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(7): 2282-2288.

- [13] 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.
- [14] Calmano W, Hong J, Förstner U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential [J]. *Water Science and Technology*, 1993, **28**(8-9): 223-235.
- [15] Caille N, Tiffreau C, Leyval C, *et al.* Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **301**(1-3): 239-250.
- [16] Slotton D G, Reuter J E. Heavy metals in intact and resuspended sediments of a California reservoir, with emphasis on potential bioavailability of copper and zinc [J]. *Marine and Freshwater Research*, 1995, **46**(1): 257-265.
- [17] Caetano M, Madureira M J, Vale C. Metal remobilization during resuspension of anoxic contaminated sediment: short-term laboratory study [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2002, **143**(1-4): 23-40.
- [18] 陈松, 廖文卓, 潘皆再. 长江口重金属元素的固液界面过程 I. 沉积相中 Pb、Cu 和 Cd 的行为和沉积机理 [J]. *海洋学报*, 1984, **6**(2): 180-185.
- [19] 车越, 何青, 吴阿娜. 河口泥沙再悬浮对悬沙中重金属元素的影响 [J]. *长江流域资源与环境*, 2003, **12**(5): 440-444.
- [20] 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.
- [21] 毕春娟, 陈振楼, 沈军, 等. 再悬浮作用下长江河口沉积物中 Hg 的迁移与释放 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(11): 3256-3261.
- [22] Chen S, Zhang G, Yang S. Temporal and spatial changes of suspended sediment concentration and resuspension in the Yangtze River estuary [J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2003, **13**(4): 498-506.
- [23] 许世远. 长江三角洲风暴潮沉积 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [24] 胡昌新. 上海台风风暴潮的周期性及其前兆探讨 [J]. *水资源研究*, 2009, **30**(4): 31-32.
- [25] Zhang W, Yu L, Hutchinson S M, *et al.* China's Yangtze Estuary: I. Geomorphic influence on heavy metal accumulation in intertidal sediments [J]. *Geomorphology*, 2001, **41**(2-3): 195-205.
- [26] 杨世伦. 长江口沉积物粒度参数的统计规律及其沉积动力学解释 [J]. *泥沙研究*, 1994, (3): 23-31.
- [27] Tsai C H, Lick W. A portable device for measuring sediment resuspension [J]. *Journal of Great Lakes Research*, 1986, **12**(4): 314-321.
- [28] 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.
- [29] GB 17378.5-2007, 海洋监测规范第 5 部分: 沉积物分析

[S]. 2008. 43-46.

[30] 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.

[31] 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]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(21): 4533-4537.

[32] 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.

[33] Ujević I, Odžak N, Barić A. Trace metal accumulation in different grain size fractions of the sediments from a semi-enclosed bay heavily contaminated by urban and industrial wastewaters [J]. Water Research, 2000, **34**(11): 3055-3061.

[34] Benoit G, Oktay-Marshall S D, Cantu A, *et al.* Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al and Mn between filter-retained particles, colloids and solution in six Texas estuaries [J]. Marine Chemistry, 1994, **45**(4): 307-336.

[35] Munksgaard N C, Parry D L. Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phases of North Australian coastal and estuarine seawater [J]. Marine Chemistry, 2001, **75** (3): 165-184.

[36] Hirst J, Aston S. Behaviour of copper, zinc, iron and manganese during experimental resuspension and reoxidation of polluted anoxic sediments [J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 1983, **16**(5): 549-558.

[37] Turner A, Roux S M Le, Millward G E. Adsorption of cadmium to iron and manganese oxides during estuarine mixing [J]. Marine Chemistry, 2008, **108**(1-2): 77-84.

[38] 董德明, 李鱼, 花修艺, 等. 自然水体中生物膜不同化学组分与铅、镉最大吸附量的关系 [J]. 高等学校化学学报, 2001, **22**(8): 1379-1381.

[39] 吴雨华, 王晓丽, 董德明, 等. 南湖水体多相介质中重金属元素的分布特征[J]. 吉林大学学报: 理学版, 2006, **44**(1): 130-136.