

DOI: 10.19741/j.issn.1673-4831.2019.1009

柳肖竹, 刘群群, 王文静, 等. 水力扰动对河口沉积物中重金属再释放的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2020, 36(11): 1460-1467.

LIU Xiao-zhu, LIU Qun-qun, WANG Wen-jing, et al. Effect of Hydraulic Disturbance on Re-release of Heavy Metals in Estuarine Sediments[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2020, 36(11): 1460-1467.

水力扰动对河口沉积物中重金属再释放的影响

柳肖竹^{1,2}, 刘群群^{1,2}, 王文静¹, 盛彦清^{1①} (1. 中国科学院烟台海岸带研究所山东省海岸带环境工程技术研究中心, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 水力扰动伴生的沉积物再悬浮导致沉积物中重金属释放, 会产生潜在的环境风险。为了探究水力扰动对沉积物中重金属释放的影响, 模拟水体流动过程, 分析了一次和二次悬浮对河口沉积物 Cu、Cd 和 Cr 释放的影响。基于泥沙启动规律, 设定 100、160 和 240 r·min⁻¹ 3 个扰动强度。研究发现扰动会使得粉砂、砂砾等大粒径颗粒物分解为小粒径颗粒物, 从而使黏土占比增大。经过悬浮后, 沉积物重金属会被再次释放到上覆水中, 其中, 在高强度(240 r·min⁻¹) 扰动下, Cu 释放浓度达到 36 μg·L⁻¹。Cd 在低强度(100 r·min⁻¹) 扰动下释放浓度最大, 其峰值高于中、高强度扰动; Cu 主要以弱酸溶解态和残渣态赋存于沉积物中, 占比分别为 49.3% 和 30.5%。Cd 赋存形态主要为弱酸溶解态(占比为 68.2%), 且与其他重金属相比, 其释放浓度峰值出现时间最短。Cr 赋存形态主要为相对稳定的残渣态, 占总量的 82.7%, 该赋存形态相对稳定, 受环境因素变化影响较小。3 种扰动强度对 Cr 的影响差异较接近。一次悬浮结束后, 3 种重金属均呈现持续释放趋势。二次悬浮的 Cu 浓度峰值高于一次悬浮, 二次悬浮的 Cd 和 Cr 浓度峰值低于一次悬浮, 表明 Cu 对于沉积物的二次悬浮更为敏感。重金属形态分析结果表明, 重金属赋存形态对其释放行为影响较大, 弱酸溶解态重金属对于扰动最为敏感, 高强度扰动能够促进可氧化态重金属的氧化, 增加重金属向上覆水的释放风险。

关键词: 河口沉积物; 再悬浮; 二次悬浮; 重金属

中图分类号: X142 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2020)11-1460-08

Effect of Hydraulic Disturbance on Re-release of Heavy Metals in Estuarine Sediments. LIU Xiao-zhu^{1,2}, LIU Qun-qun^{1,2}, WANG Wen-jing¹, SHENG Yan-qing^{1①} (1. Research Center for Coastal Environment Engineering Technology of Shandong Province, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Sediment re-suspension caused by hydraulic disturbances may result in the release of heavy metals from the sediments, producing potential environmental risks. In order to investigate the effects of first and secondary suspension on releases of Cu, Cd, and Cr in estuarine sediments, a series of experiments were performed by simulated hydraulic disturbances. Based on the incipient motion of sediment transportation, three disturbance intensities with 100, 160, and 240 r·min⁻¹ were conducted. The results indicate that disturbance could cause the large-size particles to be broken into small-size particles, increasing the clay proportion in sediment. After suspension, the heavy metals in sediment would be released again into the overlying water. The peak values of Cu in the overlying water reached 36 μg·L⁻¹ under 240 r·min⁻¹. However, Cd release peaked at low disturbance (100 r·min⁻¹), which was higher than those under 160 and 240 r·min⁻¹. Cu in sediment was dominated by acid fraction (49.3%) and residue fraction (30.5%), while Cd was dominated by acid fraction (68.2%) with the shortest time to peak concentration in overlying water compared to other metals. For Cr, residual fraction was the dominant one (82.7%), which was relatively stable, so the release variations kept in a narrow range under three different disturbances intensities. After the first suspension, all heavy metals presented continuous release tendency. However, the peak concentration of Cu after secondary suspension was higher than that in first suspension, while contrary phenomena were observed for Cd and Cr, suggesting Cu release was sensitive to secondary suspension. The result of heavy metal fractions suggests that heavy metal release would be greatly influenced by their geochemical fractions. Over-

收稿日期: 2019-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(41373100); 山东省重点研发计划(2019GSF109002)

① 通信作者 E-mail: yqsheng@yic.ac.cn

all, acid fraction presented high sensitivity to disturbances, and intensive disturbances enhanced the oxidation of the oxidation fraction heavy metals, increasing the potential risk of heavy metal release.

Key words: estuarine sediment; resuspension; secondary suspension; heavy metal

环境中的重金属具有高毒性、长期残留性、生物蓄积性和难以降解性等特点,严重威胁着生态安全和人类健康^[1]。随着工农业的发展,大量含重金属的污染物以地表径流、大气沉降等方式直接或间接被排放到水环境中,最终在沉积物中蓄积^[2-4]。然而,蓄积在沉积物中的部分重金属会因周围环境的改变(如水力扰动等)而再次释放到上覆水体中,造成水体二次污染^[5]。河口海岸带是动态的高能系统,时常伴随着多种物理、化学、生物和地质及其叠加效应等过程^[6]。河口区域不但蓄积来自陆地地表径流的污染物,而且还受海洋潮汐胁迫,水动力条件及污染情况较复杂。近几十年来,河口区域沉积物重金属污染一直是环境领域的研究热点^[7]。

由于入海河口复杂的水动力条件和频繁的人类活动干预,导致蓄积在沉积物中的重金属会被重新释放^[8-10]。目前,沉积物中重金属释放所导致的内源污染已成为不可忽视的环境问题,其中,水力扰动下沉积物再悬浮伴生的重金属释放也引起广泛关注^[11-13]。FRÉMION 等^[11]发现在水库回灌治理过程中,由于沉积物迁移,导致 Fe、Mn、As 和 Ni 等元素被大量释放。XIE 等^[12]研究发现,再悬浮过程中上覆水中的氧渗透到沉积物中,导致酸可挥发性硫化物(AVS)显著降低,增加了沉积物中 Cu 迁移率。在实际环境中水力扰动可能会引起沉积物的二次甚至多次再悬浮,然而目前的研究大多只侧重于沉积物一次悬浮时重金属的释放^[14],鲜有研究报道水体沉积物的二次悬浮及其蓄积重金属的释放影响。沉积物中重金属的稳定性和生物有效性主要取决于重金属化学形态,因而沉积物中重金属的再释放在很大程度上取决于重金属的化学形态^[15-17]。因此,对沉积物重金属形态的分析,将有助于揭示重金属稳定性与沉积物再悬浮之间的内在联系。综上,笔者研究旨在探究不同强度水力扰动对河口沉积物中 Cd、Cu 和 Cr 的一次及二次释放的影响以及与沉积物重金属稳定性的关系。研究结果有助于了解河口沉积物中重金属一次和二次悬浮中的释放行为及生物有效性变化,为研究复杂扰动下河口区域重金属的迁移机制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

招远市位于山东省东北部,西北临渤海莱州

湾,是我国重要的黄金生产地之一,现有金矿 120 多个,每年的黄金产量居全国首位。长期大范围的金矿开采、冶炼而产生的废水和矿坑水,给其境内河流带来了严重的重金属污染^[18]。作为招远境内的一条主要河流,界河发源于招远市西南,从其东北注入渤海,该河上游村流经的村镇为主要的黄金产地,因而导致界河沉积物受到严重的重金属污染^[19]。

1.2 沉积物样品采集

沉积物样品采自于山东省招远市界河河口处(37°33'9" N, 120°14'42" E)。采用抓斗式采泥器采集适量表层(0~10 cm)沉积物样品,现场将其完全均匀化,将沉积物过孔径为 2 mm 尼龙筛以去除石头和植物碎片等杂物,将均匀化的沉积物装入预先经硝酸溶液($\varphi = 25\%$)浸泡过的密闭聚乙烯样品袋中,在 12 h 内运送至实验室,置于冰箱中 4 °C 条件下保存直到进行样品分析。

1.3 沉积物理化性质测定

将样品置于冷冻干燥机中冷冻干燥后,然后按照不同指标的测试要求进行样品预处理。沉积物各理化指标的测定方法如下:

(1) pH: 取过孔径为 0.154 mm 筛的冷冻干燥后的沉积物样品 5 g 于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 煮沸放冷的去离子水,室温条件下在振荡器中振荡 12 h 后测定上清液 pH。

(2) 粒度组成: 取干燥后未研磨的沉积物样品约 0.5 g 于离心管中,分别加入 10 mL H_2O_2 ($\varphi = 10\%$) 和 10 mL HCl 溶液 ($\varphi = 10\%$) 去除样品中有机质和 CO_2 ,若沉积物有机质含量较多,则可继续加入 H_2O_2 直至泡沫消失。然后采用 Marlvern Mastersizer 2000F (Marlvern, 英国) 粒度分析仪测定样品粒径(黏土粒径 $< 4 \mu m$, 粉砂粒径为 $4 \sim 63 \mu m$, 沙砾粒径 $> 63 \mu m$)。

(3) 总有机碳(TOC): 取过孔径为 0.154 mm 筛干燥后的沉积物 1 g 于离心管中,加入 $\varphi = 10\%$ 的 HCl 溶液,混匀后置于振荡器中振荡 12 h,离心后弃去上层液体,冷冻干燥后采用大进样量元素分析仪 (Vario Micro cube, 德国) 测定沉积物中 TOC 含量。

1.4 再悬浮实验设置

准确称取 180 g 新鲜沉积物样品平铺于 500 mL 烧杯中,高度为 2 cm。用虹吸法注入去离子水 450

mL 静置 36 h 后开始实验。基于泥沙启动规律^[20]，设定 100、160 和 240 r · min⁻¹ (以下简称 V₁₀₀、V₁₆₀ 和 V₂₄₀) 3 个扰动强度，利用六联搅拌机提供不同强度的扰动，并设置静态对照组 (V₀)。在搅动开始后，对每个扰动强度的样品，依次在搅动 0.5、6、12、24、48、72 和 96 h 时利用注射器取上覆水测定 Cu、Cd 和 Cr 含量 (期间为连续扰动)。同时为了模拟一条流速较快的河流，每次取样 45 mL，在取样后及时向体系中补充新的等量去离子水，总体置换率为 10%。在停止扰动后的 0.5、6、8、12 和 24 h 时取上覆水样测定。以上操作视为一次悬浮的实验周期，该实验设置两个周期。第 1 次悬浮结束并静置 36 h 后开始第 2 次悬浮。实验结束后，先将烧杯中的液

体倒出，将沉积物残渣搅拌均匀后冷冻干燥，研磨过筛后对沉积物中重金属形态进行测量。上覆水体重金属浓度采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, ELAN DRC II, PerkinElmer, Hong Kong) 进行测定。

1.5 重金属形态分析

沉积物中 Cr、Cd 和 Cu 形态提取采用 BCR 连续提取法^[21]，该方法将重金属分为弱酸溶解态 (F1)、可还原态 (F2)、可氧化态 (F3) 和残渣态 (F4)。准确称取 0.5 g 按 1.4 节所述处理过的原位沉积物样品，然后按照表 1 中的具体步骤进行样品预处理后采用 ICP-MS 测定，实验组各形态 Cu、Cd 和 Cr 含量直接采用 ICP-MS 测定。

表 1 BCR 连续提取法

Table 1 BCR sequential extraction method

赋存形态	提取剂	反应条件
弱酸溶解态 (F1)	30 mL 0.11 mol · L ⁻¹ HAc 溶液	室温条件下连续振荡 16 h 后离心，保存上清液
可还原态 (F2)	30 mL 0.5 mol · L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl 溶液	室温条件下连续振荡 16 h 后离心，保存上清液
可氧化态 (F3)	20 mL H ₂ O ₂ 和 30 mL 1 mol · L ⁻¹ NH ₄ Ac 溶液	室温条件下断续振荡 1 h，80 °C 条件下断续振荡至体积约为 1 mL，室温条件下连续振荡 16 h 后离心，保存上清液
残渣态 (F4)	HNO ₃ -HF-HClO ₄ 消解 (体积比为 7:4:1)	微波消解仪消解

2 结果与讨论

2.1 沉积物理化性质

再悬浮处理前后沉积物理化性质见表 2。原始沉积物的粒度组成以粉砂为主 (77.18%)；沉积物 pH 值呈现弱酸性 (6.05)，主要是由于该区域沉积物受到来自上游酸性采矿废水的影响。再悬浮实验后各组沉积物粒度组成仍然以粉砂为主。V₁₀₀ 处理组黏土占比增大，可能的原因是扰动使得粉砂、砂砾等大粒径颗粒物分解为小粒径颗粒物。与 V₁₀₀ 处理组相比，V₁₆₀ 和 V₂₄₀ 扰动强度更大，实验中大量沉积物被搅起，分散在上覆水中，而黏土和粉砂等细颗粒物相比于粗颗粒具有沉降速率小的优势^[22]，能够在水环境中持久存在，在收集水样时被抽出，因而 V₁₆₀ 和 V₂₄₀ 处理组黏土、粉砂占比降低。水力扰动后沉积物 pH 升高，呈现弱碱性。经再悬浮后，各处理组 TOC 含量均下降；这主要是由于：(1) 扰动过程中引入的溶解氧使沉积物中有机物发生氧化，导致沉积物 TOC 减少；(2) 一部分溶解性有机碳 (DOC) 在实验过程中被溶解从而释放到上覆水体中；(3) 扰动过程导致黏土、粉砂细颗粒物发生悬浮，而这些颗粒物也携带一部分 TOC 进入上覆水体中。

表 2 沉积物理化性质变化

Table 2 Variations of physiochemical characteristics of sediment samples

实验分组	pH	w(TOC) / %	w(黏土) / %	w(粉砂) / %	w(沙砾) / %
J1	6.05	0.38	13.33	77.18	9.50
V ₀	7.88	0.34	13.72	75.64	10.64
V ₁₀₀	7.77	0.25	14.30	72.20	13.50
V ₁₆₀	7.70	0.25	12.86	75.07	12.07
V ₂₄₀	7.69	0.23	12.60	73.12	14.28

J1 为原始沉积物样品，V₀ 为静态对照组，V₁₀₀、V₁₆₀ 和 V₂₄₀ 分别为 100、160 和 240 r · min⁻¹ 3 个扰动强度处理组。

2.2 沉积物重金属含量及赋存形态

2.2.1 沉积物总 Cu、Cd 和 Cr 含量

界河河口沉积物样品中 Cu、Cd 和 Cr 含量见表 3。w(Cd) 高达 2.13 mg · kg⁻¹，与 GB 15618—2018 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行) 》中规定的土壤污染风险筛选值相比，沉积物中 Cd 含量为风险筛选值的 5.3 倍，污染最严重；Cu 含量为风险筛选值的 1.9 倍；而 Cr 污染较轻。与其他河流河口区沉积物重金属含量相比，界河河口沉积物中 3 种重金属含量也偏高，其中，胶州湾典型河口区表层沉积物中 w(Cu)、w(Cd) 和 w(Cr) 分别为 34.15、0.11 和 72.97 mg · kg⁻¹^[23]，长江口表层沉积物中 w(Cu)、w(Cd) 和 w(Cr) 分别为 24.3、84.7 和

0.25 mg · kg⁻¹^[24] ,孟加拉国中部地区芬妮河河口沉积物中 $w(\text{Cr})$ 为 36.82 mg · kg⁻¹^[25] 。这表明界河河口沉积物 Cu、Cd 和 Cr 的污染负荷相对较高。

表 3 沉积物样品重金属含量

Table 3 Heavy metal content of the raw sediment

重金属种类	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	风险筛选值(5.5 < pH ≤ 6.5)
Cu	96.82	50
Cd	2.13	0.4
Cr	116.2	150

土壤风险筛选值指土壤中污染物含量等于或者低于该值,对农作物生长或土壤生态环境的风险低,一般情况下可忽略;超过该值的,对农作物生长或土壤生态环境可能存在风险,原则上应当采取安全利用措施。

2.2.2 重金属赋存形态

沉积物重金属采用 BCR 连续提取得到的结果见表 4。Cu、Cr 和 Cd 3 种重金属的提取回收率分别为 93%、98%和 100% 满足各形态加和值不低于测定值 80% 的要求^[20] ,说明该提取方法可行。其中 Cu、Cd 和 Cr 弱酸溶解态占比分别为 49.3%、68.5%和 1.5% ,可还原态占比分别为 16.6%、14.2%和 3.6% ,可氧化态占比分别为 3.7%、1.3%和 12.2% ,残渣态占比分别为 30.5%、16.0%和 82.7% 。可见, Cu 和 Cr 均以弱酸溶解态为主,这种形态的重金属迁移性强,易于释放。Cd 以残渣态为主。可氧化态 Cu 和 Cr 含量都较低,说明以有机结合态存在的 Cu 和 Cr 含量很低。

表 4 沉积物中重金属的形态分布及提取回收率

Table 4 Fraction distribution of heavy metal in sediments and extraction efficiency

重金属种类	$w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$					回收率/%
	弱酸溶解态	可还原态	可氧化态	残渣态	总量	
Cu	51.53	17.32	3.85	31.85	96.82	93
Cd	1.59	0.33	0.03	0.37	2.33	100
Cr	1.75	4.22	14.44	97.82	116.20	98

2.3 扰动对上覆水 pH 和重金属浓度的影响

2.3.1 扰动对上覆水 pH 的影响

实验过程中上覆水 pH 变化见表 5。在扰动时间相同的情况下,上覆水 pH 随着水力扰动的加强呈现上升趋势;随着搅拌时间的延长,同一个处理组 pH 也呈现上升趋势直至转变为弱碱性,这主要是由于每次取样后都会加入新的去离子水(pH = 7.79),逐渐稀释上覆水酸碱度,使各实验组上覆水 pH 与采样点上覆水 pH(7.55)相近。以往研究结果表明,pH 与重金属的释放有较大相关性。沉积物

中重金属释放量随着 pH 的增大而逐渐减少^[26]。在酸性条件下碳酸盐结合态重金属易溶解,从而释放到水体中,而在碱性条件下,沉积物重金属释放量减少。

表 5 各实验组上覆水体 pH 变化

Table 5 The changes of pH in overlying water in each treatment group

时间/h	V_0	V_{100}	V_{160}	V_{240}
0.5	5.88	6.05	6.24	6.45
6	6.07	6.40	6.41	6.51
12	6.18	6.22	6.42	6.49
24	6.29	6.40	6.43	6.73
72	6.74	6.83	6.98	7.04
96	6.75	6.93	7.14	7.17
144	6.83	6.92	7.01	7.06
180	6.33	6.40	6.71	6.89
186	7.24	7.20	7.17	7.13
192	7.30	6.91	6.71	6.90
204	7.60	6.73	6.86	7.00
252	7.07	7.39	7.29	7.33
300	7.09	7.43	7.38	7.45
324	7.12	7.67	7.60	7.60

V_0 为静态对照组, V_{100} 、 V_{160} 和 V_{240} 分别为 100、160 和 240 r · min⁻¹ 3 个扰动强度处理组。

2.3.2 扰动对重金属释放的影响

扰动发生时,沉积物中重金属释放到上覆水中,使得上覆水中重金属浓度增加。此外,体系内溶解氧的增加也会导致部分有机物降解,从而使与有机物结合的重金属得到释放。再悬浮实验中不同重金属释放浓度见图 1。一次悬浮中 V_0 组 Cu、Cd 和 Cr 释放浓度范围分别为 2.891~12.647、0.035~0.300 和 0.784~2.758 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, V_{100} 组 Cu、Cd 和 Cr 释放浓度范围分别为 4.558~28.138、0.037~0.786 和 0.968~6.255 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, V_{160} 组上覆水中 Cu、Cd 和 Cr 释放浓度分别为 5.456~31.224、0.019~0.470 和 0.971~7.066 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, V_{240} 组上覆水中 Cu、Cd 和 Cr 释放浓度分别为 4.915~39.481、0.024~0.509 和 0.927~5.040 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。二次悬浮中 V_0 组 Cu、Cd 和 Cr 释放浓度范围分别为 5.495~16.232、0.028~0.056 和 1.149~1.890 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, V_{100} 组 Cu、Cd 和 Cr 释放浓度范围分别为 6.510~19.797、0.042~0.080 和 0.180~2.970 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, V_{160} 组上覆水中 Cu、Cd 和 Cr 释放浓度分别为 8.217~35.813、0.048~0.162 和 0.197~3.650 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, V_{240} 组上覆水中 Cu、Cd 和 Cr 释放浓度分别为 13.110~40.208、0.085~0.250 和 0.223~5.166 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可以发现,静态对照组重金属存在静态二次释放,一方面,孔隙水中溶解

态重金属向上静态释放,另一方面,重金属释放也是一个受时间控制的动力学过程。随着时间的增加,重金属释放浓度也会有所增加。随着扰动强度的增加,各处理组重金属释放浓度整体上也增加。扰动过程中细颗粒物因其质量轻而被优先掀起并与上覆水强烈混合,使得颗粒态重金属向溶解态转移,最终导致结合在颗粒物上的重金属释放到上覆水中。

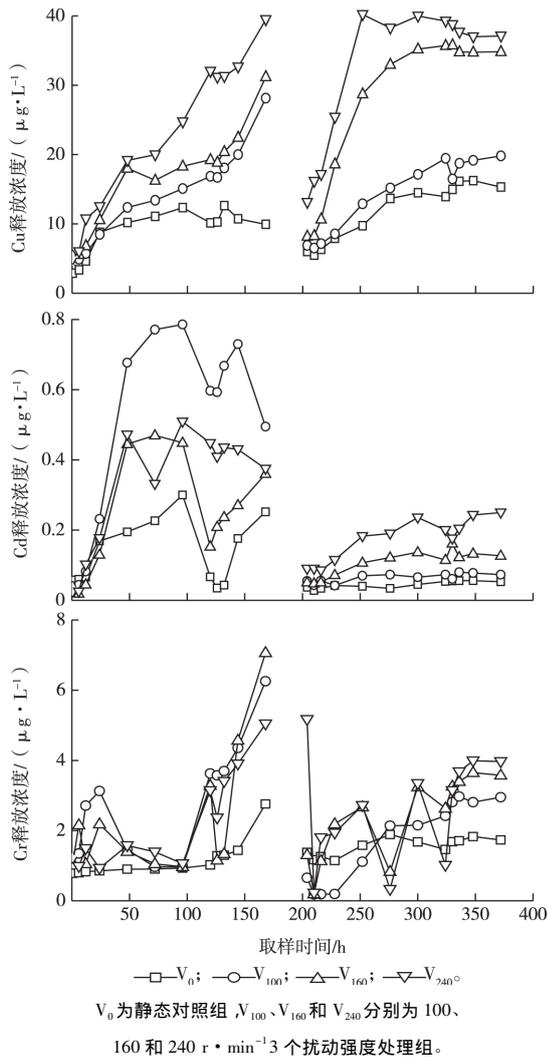


图 1 不同实验组上覆水中重金属释放浓度

Fig. 1 Heavy metal concentration in the overlying water in different treatment groups

研究发现在水体流动过程中,颗粒物重金属在不断的迁移转化过程中会大量析出并释放到上覆水体中,造成水体二次污染^[27]。随着扰动强度的增加,大部分细颗粒以及粗颗粒被扰动起来,从而使得上覆水中重金属浓度激增。一次悬浮停止后,重金属仍在向上覆水中释放直至达到峰值;这主要是因为细颗粒相比于粗颗粒更难沉降。KALNEJAIS

等^[28]研究发现经扰动进入水环境中的细颗粒在悬浮结束后 8 h 仍能保持悬浮。因而,在一次扰动结束后,细颗粒物仍能向水中持续释放重金属。

2.3.3 不同重金属对扰动的响应差异

图 1 显示,3 种扰动强度下处理组 Cu 释放浓度均大于对照组 (V_0),处理组中最高释放浓度为对照组的 4 倍。扰动强度与 Cu 释放浓度呈现正相关,即扰动越强,其释放浓度越大。二次悬浮中,Cu 释放规律与一次悬浮相同,且中、高强度扰动下的释放水平明显高于低强度扰动。二次悬浮后, V_{100} 处理组 Cu 释放浓度明显低于一次悬浮, V_{160} 和 V_{240} 组 Cu 释放量比一次悬浮高;这主要是因为在一悬浮结束后,在中、高强度扰动下经一次悬浮释放的 Cu 又以不稳定形式重新附着在颗粒物上,一旦再次发生扰动、悬浮,这部分 Cu 更容易释放到上覆水体中。XIE 等^[29]研究发现沉积物经扰动能够使重金属释放到上覆水体中,重新进入水环境中的重金属更不稳定,具有更大的流动性。

同样地,在一次悬浮中处理组 Cd 释放浓度均高于对照组,在低扰动强度下 Cd 释放浓度比中、高强度高。经一次悬浮后,笔者研究结果与王晟亦等^[14]在沉积物一次悬浮研究中发现上覆水中溶解态 Cd 在中等强度扰动下出现峰值的情况相同。二次悬浮中处理组 Cd 释放浓度均高于对照组,各扰动强度下的释放浓度均明显低于一次悬浮。在二次悬浮中,Cd 释放浓度呈现扰动强度越强释放浓度越高的变化趋势,此与一次悬浮有所不同;这可能与一次悬浮使得沉积物孔隙水中 Cd 的分布与原始分布产生差异有关,二次悬浮时这种分布差异呈现不同于一次释放的规律。

一次悬浮中,处理组 Cr 释放浓度均高于对照组。在一次悬浮中高强度扰动不利于 Cr 释放,中、低强度扰动能够释放出更多的 Cr。二次悬浮中各处理组 Cr 的释放没有明显规律性, V_{100} 处理组在二次悬浮刚开始时 Cr 释放浓度低于对照组,但在后续过程中 Cr 释放浓度呈现上升趋势,后期释放水平与 V_{160} 和 V_{240} 处理组相同。 V_{160} 和 V_{240} 处理组 Cr 释放情况极不稳定,经一次悬浮释放的 Cr 以不稳定形式重新附着在颗粒物上,在中、高强度扰动下这部分 Cr 与颗粒物之间不断地进行吸附解吸,导致上覆水体中 Cr 浓度不稳定。

一次悬浮结束后,Cu 和 Cr 呈现持续释放状态,在停止扰动 24 h 后未达到吸附解吸的平衡状态,表明一次实验周期结束后沉积物中 Cu 和 Cr 还存在释放潜力。张战平等^[30]研究发现太湖沉积物中 Cu 在

停止扰动 10~25.5 h 内达到吸附解吸平衡状态。笔者研究中 Cu 和 Cr 没有达到平衡的原因可能是沉积物中黏土占比较高,黏土粒径较小($<0.45 \mu\text{m}$,笔者实验所用滤膜),比表面积大,能在扰动结束后长时间内处于悬浮状态,它所夹带的重金属含量仍被视为溶解性组分^[31],因而使得一次扰动结束后上覆水中 Cu 和 Cr 浓度仍呈现增加态势。二次扰动结束后 24 h 内上覆水中 Cu、Cd 和 Cr 浓度逐渐稳定,达到吸附解吸的平衡状态。上述结果可能的原因是一次扰动削弱了沉积物中重金属的释放潜力,使得二次扰动后重金属达到吸附解吸平衡的时间缩短。

2.4 扰动前后沉积物重金属形态的变化

沉积物中重金属稳定性在很大程度上取决于它们特定的化学形式或与沉积物的结合方式^[32]。为了进一步探究不同强度扰动下沉积物中重金属形态与重金属稳定性的关系,笔者采用 BCR 连续提取法对经不同扰动处理的沉积物进行重金属形态分析。该法将重金属分为 4 种形态,按稳定性由高到低排序依次为残渣态、可氧化态、可还原态和弱酸溶解态。原始沉积物中 Cu 主要以弱酸溶解态和残渣态存在于沉积物中,占比分别为 49.3% 和 30.5%。如图 2 所示,与对照组相比,经过两次悬浮后各处理组弱酸溶解态 Cu 含量呈下降趋势,最大减少量为 $6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在重金属各形态中弱酸溶解态稳定性最差^[33],因而在受到扰动发生再悬浮后极易重新释放, V_{240} 处理组可氧化态 Cu 含量约为 V_0 和 V_{100} 组的 50%,呈现明显降低趋势。扰动给体系带来了一定的溶解氧,致使可氧化态 Cu 受氧化而释放。由于高强度扰动比中、低强度扰动给体系带来更多的溶解氧,因而会使更多的可氧化态 Cu 得到释放。有研究表明在模拟风暴事件中溶解氧的增加在很大程度上会促进可氧化态 Cu(CuS)释放浓度增加^[34]。Cd 主要形态为弱酸溶解态,占比为 68.2%。与对照组相比,水力扰动使得 V_{160} 和 V_{240} 处理组弱酸溶解态 Cd 含量减少。随着扰动强度的增加,更多可氧化态 Cd 被氧化并溶解于上覆水体中, V_{240} 处理组可氧化态 Cd 与对照组相比减少 $0.03 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Cr 主要形态为残渣态,对照组残渣态 Cr 占比为 82.7%。残渣态非常稳定,基本不参加沉积物-水界面的分配。随着扰动强度的增加,Cu、Cd 和 Cr 残渣态含量下降,这主要是因为实验过程中一些细小的结晶体在悬浮过程中被扰起进入上覆水中。

3 种重金属在不同扰动过程中呈现不同的释放规律,这与其在沉积物中的含量及存在形态密切相

关。水力扰动对 Cu 释放的影响明显高于 Cr,沉积物中 Cu 和 Cr 总含量相近(表 3),实验过程中 Cu 释放浓度高达 $36 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,而 Cr 释放浓度只有 $6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;这是因为 Cr 主要形态为残渣态,在扰动下不易释放,3 种强度扰动对其释放影响的差异不大。在一次悬浮中,上覆水中 Cd 浓度达到峰值的时间明显早于 Cu 和 Cr,这是因为 Cd 主要以弱酸溶解态存在于沉积物中,不稳定,易释放^[35]。水力扰动使得原本处于缺氧环境中的沉积物暴露于有氧环境中,3 种重金属出现不同的释放规律有可能是因为质子诱导释放在 Cd 和 Cr 溶解过程中起着更重要的作用。有研究表明重金属在缺氧环境下释放主要归因于质子诱导的溶解^[34];对于 Cu,氧化溶解导致的释放可能占主导作用。

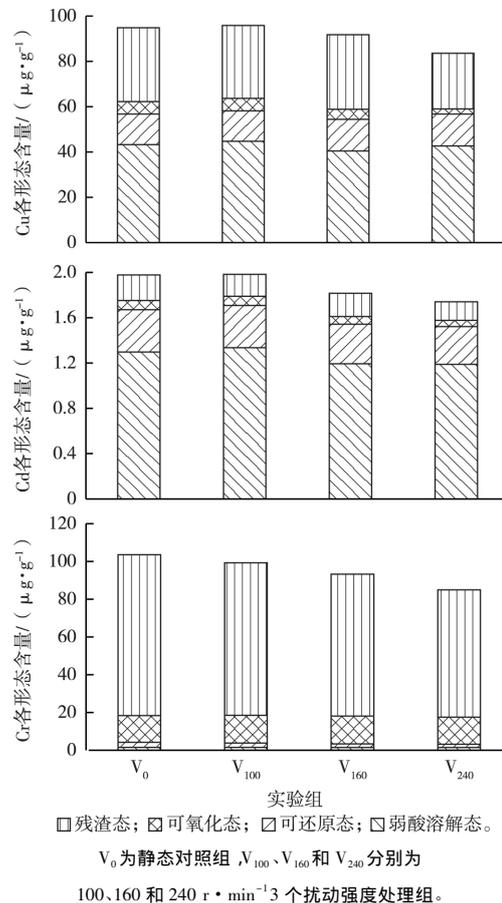


图 2 各实验组沉积物中不同形态重金属含量
Fig. 2 The concentration of heavy metal in different fractions of different groups

3 结论

(1) 水力扰动能够使沉积物理化性质发生改变,一部分黏土、粉砂和 TOC 被释放到上覆水体中;

同时扰动给体系带来了溶解氧,促进了沉积物中有机的氧化,进而促进重金属的释放。

(2) 水力扰动引起的沉积物再悬浮对 Cu、Cr 和 Cd 均有不同程度的影响。一次悬浮结束后 Cu、Cr 和 Cd 仍向上覆水中持续释放。二次悬浮结束后 Cu 和 Cr 在 24 h 内达到平衡状态,证明多次悬浮有利于缩短扰动状态下重金属在上覆水中达到吸附解吸平衡状态所用的时间。二次悬浮对 Cu 的释放有促进作用,Cu 对水力扰动尤其是多次扰动更为敏感,在实际情况下应优先控制。二次悬浮没有使 Cd 和 Cr 释放水平增加。

(3) 沉积物再悬浮实验中,重金属存在形态对其释放行为有很大影响。水力扰动对弱酸溶解态重金属影响较大,各实验组弱酸溶解态重金属含量都降低。以弱酸溶解态为主要存在形态的重金属在实际环境中更易受到外界环境影响,从而释放到上覆水中。此外,高强度扰动给体系带来更多溶解氧,促进可氧化态(有机结合态与硫化物结合态)重金属的释放,增加了沉积物中重金属向上覆水释放的风险。以残渣态为主要存在形态的重金属在沉积物中不易释放。

参考文献:

- [1] JAHAN S, STREZOV V. Comparison of Pollution Indices for the Assessment of Heavy Metals in the Sediments of Seaports of NSW, Australia [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2018, 128: 295-306.
- [2] LIU Q Q, WANG F F, MENG F P *et al.* Assessment of Metal Contamination in Estuarine Surface Sediments From Dongying City, China: Use of a Modified Ecological Risk Index [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2018, 126: 293-303.
- [3] 刘群群, 孟范平, 王菲菲, 等. 东营市北部海域沉积物中重金属的分布、来源及生态风险评价 [J]. *环境科学*, 2017, 38(9): 3635-3644. [LIU Qun-qun, MENG Fan-ping, WANG Fei-fei, *et al.* Spatial Distribution, Source and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Coastal Sediments of Northern Dongying City [J]. *Environmental Science* 2017, 38(9): 3635-3644.]
- [4] OUYANG W, WANG Y D, LIN C Y *et al.* Heavy Metal Loss From Agricultural Watershed to Aquatic System: A Scientometrics Review [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 637/638: 208-220.
- [5] 康占军, 卢新哲, 林楠, 等. 浙江省海盐县河流水体表层沉积物重金属生态风险评价 [J]. *生态与农村环境学报*, 2018, 34(12): 1096-1104. [KANG Zhan-jun, LU Xin-zhe, LIN Nan *et al.* Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in Haiyan County, Zhejiang Province [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment* 2018, 34(12): 1096-1104.]
- [6] LI L, JIANG M, LIU Y *et al.* Heavy Metals Inter-annual Variability and Distribution in the Yangtze River Estuary Sediment, China [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2019, 141: 514-520.
- [7] GOPAL V, NITHYA B, MAGESH N S *et al.* Seasonal Variations and Environmental Risk Assessment of Trace Elements in the Sediments of Uppanar River Estuary, Southern India [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2018, 129(1): 347-356.
- [8] MALI M, DELL'ANNA M M, MASTRORILLI P *et al.* Assessment and Source Identification of Pollution Risk for Touristic Ports: Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments of 4 Marinas of the Apulia Region (Italy) [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2017, 114(2): 768-777.
- [9] MALI M, MALCANGIO D, DELL'ANNA M M *et al.* Influence of Hydrodynamic Features in the Transport and Fate of Hazard Contaminants Within Touristic Ports. Case Study: Torre a Mare (Italy) [J]. *Heliyon*, 2018, 4(1): e00494. DOI: 10.1016/j.heliyon.2017.e00494.
- [10] 郑中华, 刘凯传, 张萍, 等. 淮河干流沉积物中重金属污染及其潜在生态风险评价 [J]. *生态与农村环境学报*, 2017, 33(10): 935-942. [ZHENG Zhong-hua, LIU Kai-chuan, ZHANG Ping, *et al.* Heavy Metal Pollution of the Sediment in the Mainstream of Huaihe River and Assessment of Its Potential Ecological Risk [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2017, 33(10): 935-942.]
- [11] FRÉMION F, COURTIN-NOMADE A, BORDAS F *et al.* Impact of Sediments Resuspension on Metal Solubilization and Water Quality During Recurrent Reservoir Sluicing Management [J]. *Science of the Total Environment* 2016, 562: 201-215.
- [12] XIE M W, WANG N, GAILLARD J F *et al.* Hydrodynamic Forcing Mobilizes Cu in Low-permeability Estuarine Sediments [J]. *Environmental Science & Technology* 2016, 50(9): 4615-4623.
- [13] POURABADEHEI M, MULLIGAN C N. Resuspension of Sediment: a New Approach for Remediation of Contaminated Sediment [J]. *Environmental Pollution* 2016, 213: 63-75.
- [14] 王晟亦, 盛媛, 张军, 等. 再悬浮作用下大环江和刁江沉积物中 Pb、Cd 和 As 的释放 [J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(7): 86-92. [WANG Sheng-yi, SHENG Yuan, ZHANG Jun *et al.* Effects of Sediment Re-suspension on Release of Pb, Cd and As in Sediments From Dahuan River and Diao River [J]. *Environmental Science & Technology* 2017, 40(7): 86-92.]
- [15] RIEUWERTS J, THORNTON I, FARAGO M *et al.* Quantifying the Influence of Soil Properties on the Solubility of Metals by Predictive Modelling of Secondary Data [J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 1998, 10(3): 83-94.
- [16] SAUVÉ S, NORVELL W A, MCBRIDE M *et al.* Speciation and Complexation of Cadmium in Extracted Soil Solutions [J]. *Environmental Science & Technology* 2000, 34(2): 291-296.
- [17] RUIZ M D, IRIEL A, YUSSEPPONE M S *et al.* Trace Metals and Oxidative Status in Soft Tissues of Caged Mussels (*Aulacomya atra*) on the North Patagonian Coastline [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2018, 155: 152-161.
- [18] SONG J M, LIU Q Q, SHENG Y Q. Distribution and Risk Assessment of Trace Metals in Riverine Surface Sediments in Gold Mining Area [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 191(3): 1-13.
- [19] 米玉婷, 蔡永兵, 于靖, 等. 金矿区河流沉积物中砷形态及释放

- 动力学[J].环境科学与技术,2016,39(3):6-11.[MI Yu-ting, CAI Yong-bing, YU Jing *et al.* Arsenic in River Sediments in Gold Mining Areas: Chemical Speciation and Release Kinetics [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39(3): 6-11.]
- [20] 何文社,方铎,曹叔尤,等.泥沙起动判别标准探讨[J].水科学进展,2003,14(2):143-146.[HE Wen-she, FANG Duo, CAO Shu-you *et al.* Study on Standards for Incipient Motion of Sediment [J]. Advances in Water Science, 2003, 14(2): 143-146.]
- [21] NEMATI K, BAKAR N K A, ABAS M R *et al.* Speciation of Heavy Metals by Modified BCR Sequential Extraction Procedure in Different Depths of Sediments From Sungai Buloh, Selangor, Malaysia [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(1): 402-410. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.05.039.
- [22] 侯俊,王超,王沛芳,等.太湖表层沉积物粒度组成时空分布特征及分类命名[J].河海大学学报(自然科学版),2013,41(2):114-119.[HOU Jun, WANG Chao, WANG Pei-fang, *et al.* Temporal Variability and Spatial Distribution of Granulometric Composition of Surface Sediments and Classification in Taihu Lake [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2013, 41(2): 114-119.]
- [23] 刘培渊,徐夕博,邢凯旋,等.胶州湾典型河口区沉积物重金属来源解析与潜在生态风险评价[J].绿色科技,2018(6):43-45 48.[LIU Pei-yuan, XU Xi-bo, XING Kai-xuan *et al.* Sources of Heavy Metals in Sediments and Evaluation of Potential Ecological Risk in Dagu Estuary of Jiaozhou Bay [J]. Journal of Green Science and Technology, 2018(6): 43-45 48.]
- [24] HE Z F, LI F L, DOMINECH S *et al.* Heavy Metals of Surface Sediments in the Changjiang (Yangtze River) Estuary: Distribution, Speciation and Environmental Risks [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2019, 198: 18-28.
- [25] ISLAM M S, HOSSAIN M B, MATIN A *et al.* Assessment of Heavy Metal Pollution, Distribution and Source Apportionment in the Sediment From Feni River Estuary, Bangladesh [J]. Chemosphere, 2018, 202: 25-32.
- [26] KRÓL A, MIZERNA K, BOŻYM M. An Assessment of pH-dependent Release and Mobility of Heavy Metals From Metallurgical Slag [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121502.
- [27] WU Q H, ZHOU H C, TAM N F Y *et al.* Contamination, Toxicity and Speciation of Heavy Metals in an Industrialized Urban River: Implications for the Dispersal of Heavy Metals [J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 104(1/2): 153-161.
- [28] KALNEJAI S 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.
- [29] XIE M W, ALSINA M A, YUEN J *et al.* Effects of Resuspension on the Mobility and Chemical Speciation of Zinc in Contaminated Sediments [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 364: 300-308.
- [30] 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.[ZHANG Zhan-ping, ZHU Guang-wei, SUN Xiao-jing *et al.* Effects of Hydrodynamics on Colloidal Trace-metal Concentrations in Taihu Lake, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(8): 1674-1680.]
- [31] FUKUE M, YANAI M, SATO Y *et al.* Background Values for Evaluation of Heavy Metal Contamination in Sediments [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(1): 111-119.
- [32] LIU J J, DIAO Z H, XU X R *et al.* Effects of Dissolved Oxygen, Salinity, Nitrogen and Phosphorus on the Release of Heavy Metals From Coastal Sediments [J]. Science of the Total Environment, 2019, 666: 894-901.
- [33] 徐圣友,叶琳琳,朱燕,等.巢湖沉积物中重金属的BCR形态分析[J].环境科学与技术,2008,31(9):20-23 28.[XU Sheng-you, YE Lin-lin, ZHU Yan, *et al.* Chemical Speciation of Heavy Metals From Chaohu Lake Sediments Using BCR Procedure [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(9): 20-23 28.]
- [34] CHOU P I, NG D Q, LI I C *et al.* Effects of Dissolved Oxygen, pH, Salinity and Humic Acid on the Release of Metal Ions From PBS, CuS and ZnS During a Simulated Storm Event [J]. Science of the Total Environment, 2018, 624: 1401-1410.
- [35] 王军广,王鹏,伏箫诺,等.海南清澜港红树林湿地沉积物中重金属形态及生物有效性[J].西南农业学报,2019,32(10):2425-2431.[WANG Jun-guang, WANG Peng, FU Xiao-nuo, *et al.* Speciation and Bioavailability of Heavy Metals in Sediments of Mangrove Wetland in Qinglan Harbor, Hainan Island [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2019, 32(10): 2425-2431.]

作者简介: 柳肖竹(1994—),女,山东烟台人,主要从事沉积物重金属方面的研究。E-mail: liuxiaozhu7@163.com

(责任编辑: 李祥敏)