

沉积时间和温度对底泥间隙水有机污染物的影响

李剑超^{1,3}, 朱光灿², 刘伟生³, 胡仁志¹

(1. 武汉科技学院环境化学系, 湖北 武汉 430073; 2. 东南大学环境工程系, 江苏 南京 210096; 3. 兰州大学化学院, 甘肃 兰州 720000)

摘要:通过底泥培养试验,研究了沉积时间和温度对底泥间隙水相有机污染物的影响。结果表明,环境温度对于底泥间隙水中有机污染物浓度影响很大,一是体现在污染物浓度增加的速率,二是体现在平衡浓度的大小。较高的环境温度对应更高的间隙水相污染物浓度。从沉积开始,底泥系统的 pH 呈逐渐下降的趋势,在起始的 2d 中下降显著,而后逐渐达到平衡;环境温度的影响明显,较低的温度对应较高的 pH 值。底泥 Eh 也呈逐渐下降,但主要下降段集中在起始的 24 h 以内,在大约 48 h 后基本达到平衡状态;环境温度对底泥系统的 Eh 变化影响很大,但对底泥系统的氧化还原电位测量影响小。针对底泥间隙水有机污染物的特点,首次提出原始底泥的概念,这将有利于考虑污染底泥的水质模型的建立。

关键词:底泥; 间隙水; 有机污染物; 沉积时间; 温度

中图分类号:X131.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1672 – 2043(2004)04 – 0723 – 04

Effect of Formation Time and Environmental Temperature on Organic Contaminant in Pore Water of Bottom Sediment

LI Jian-chao¹, ZHU Guang-can², LIU Wei-sheng³, HU Ren-zhi

(1. Department of Environmental Chemistry, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan, 430074, Hubei P. R. China; 2. Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing, 210096, Jiangsu P. R. China)

Abstract: Scour, deposition and re – suspension of bottom sediment are key factors that dominate the action of endogenic contaminants in natural water system, and as a result of those processes, releasing of contaminants in pore water acts as a main polluting approach. By culturing experiment of bottom sediment, the effect of formation time and environmental temperature on organic contaminant in pore water of bottom sediment was studied. The results show that, the environmental temperature influences the concentration of organic contaminant in pore water significantly, especially on the creating rate and equilibrium content of organic matter in pore water, and the organic concentration is increasing greatly with rising temperature. Since formation of bottom sediment, the pH value is dropping, which is distinct in about first two days, and is rising following the decline of temperature. The action of Eh is same as that of pH, besides the dropping period is in the first day mainly and the equilibrium time is less than 48hrs. Temperature dominates the variation of Eh effectively, but on measurement of sediment slightly. Finally, in accordance with the characteristics of organic contaminant in pore water of bottom sediment system, a new concept, original bottom sediment, was proposed, which refers to contaminated sediment having achieved equilibrium of contaminant distribution in it. And to given contaminated sediment, the amount of releasable contaminant is easy to determined, which is in favor of building of water quality model with the consideration of contaminated bottom sediment.

Keywords: bottom sediment; pore water; organic contaminant; formation time; temperature

河流湖泊污染是一个全球性的问题,在我国尤为严重。由于长年接受污水、废水等的排入,在河湖底部形成了具有一定厚度并富含各种污染物质(主要是有

机污染物和重金属)的底泥层,底泥耗氧、底泥向上层水体释放污染物,以及底泥在冲刷作用下的悬浮释放等,都对水域的水质和水环境容量等产生显著影响。即使将所有陆上点源、面源污染进行控制,由于内源污染的存在,仍不能完全避免水质的恶化^[1]。在内源污染的释放过程中,水力条件、污染物数量及特性起着决定性作用^[2]。在底泥系统中,有机污染物是以 3

收稿日期: 2003 – 12 – 31

基金项目: 国家自然科学基金(50309011); 湖北省教育厅重点科研基金

作者简介: 李剑超(1971—),男,博士后,主要研究方向是自然水体内源污染控制。E – mail: jianchaoli@wuse. edu. cn

种形式存在的:溶解于间隙水、吸附于固相颗粒表面、存在于底泥颗粒内部。其中溶解于间隙水相及由于吸附平衡而附着于固相颗粒表面的污染物的量是占释放总量的绝大部分^[3]。通过研究底泥间隙水中有机污染物的生成、赋存特性及其影响因素,将加深对河湖水内源有机污染释放规律的理解。本文将针对此展开试验研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料及制备

1.1.1 底泥样品

底泥样品分别采自南京玄武湖北区西岸和秦淮河南京城内北段定淮门桥下 100 m 河段,无锡太湖的五里湖段和无锡古运河化肥桥下 200 m 处,其中 2 个河道污染严重,湖泊污染较轻,采样时均避开排污口。所采底泥为水底沉积物的表层(0~15 cm),样品取回后大部分做新鲜样处理,另一部分在搪瓷盘中于阴凉处风干,趁半干状态把它轻轻压碎,去掉大的植物残体,放在厚纸上摊开。风干后的样品过 1 mm 金属筛,以去掉 1 mm 以上的沙砾,底泥的基本性状列于表1。

表 1 底泥的基本性质

Tab 1 The primary properties of the sediment tested in the present study			
底泥来源	水量/%	pH	有机质含量/%
太 湖	79.39	7.09	2.11
玄武湖	62.51	6.93	3.26
古运河	80.85	6.75	14.29
秦淮河	72.54	6.82	13.03

1.1.2 底泥的培养

将采回的新鲜底泥在 25℃培养室中密封静置 15 d,使其自然沉淀,达到污染物分布平衡。用虹吸装置,结合吸管,完全去除上层清水,然后轻微搅拌混合,制得培养底泥。

1.1.3 污染释放处理的饱湿底泥的制备

分取约 1 500 g 培养底泥移入 5 000 mL 烧杯,加蒸馏水 2 000 mL 搅拌均匀,静置 2 h,同前述方法一样,采用虹吸装置去除上层水体;反复进行 5 次,最后一次将上层水体使用吸管和洁净滤纸尽量吸取干净。上述过程模拟底泥冲悬污染释放。

1.1.4 底泥间隙水的制备

通常采用的间隙水的制备方法有 2 种,一种是在底泥中加入多孔芯体,如沙芯、包裹的脱脂棉芯等,在底泥中培养一段时间使其达到间隙水及所含的污染物的扩散平衡,由于在时效性和操作性,以及后续处

理手段上存在一些问题,本文不拟采用。另外一种方法是利用离心操作在定速、定时下制备,尤其对于性质易变、含水量较高的底泥样品,其实用性很强,故而本文采用这种方法。

1.2 试验方法

分取 4 种来源(秦淮河、太湖、玄武湖、古运河)的释放处理后的饱湿底泥各 2 份,每份约 500 g,置于 500 mL 烧杯中薄膜密封,在每一份样的制备过程间保持约 30 min 的间隔,以方便整体实验的操作。每一种底泥的 2 份样中的 1 份置于温度为 4℃的低温箱中,另 1 份置于温度为 25℃的恒温箱中。分别在时间 0、5、10、24、48、72、120 h 时,取出一份样品,轻微搅拌混匀,从中取 50 g 左右,3 600 r·min⁻¹,15 min,离心制取间隙水样,稀释测量 COD 浓度。在实际操作中,在到时刻前 0.5 h 取样于离心管中,配重,然后放回低温箱,在规定时刻前 1~2 min 取出离心处理,以尽量减少误差。在时刻 0 h 的取样是在底泥系统分别达到 4℃和 25℃时立即进行的。

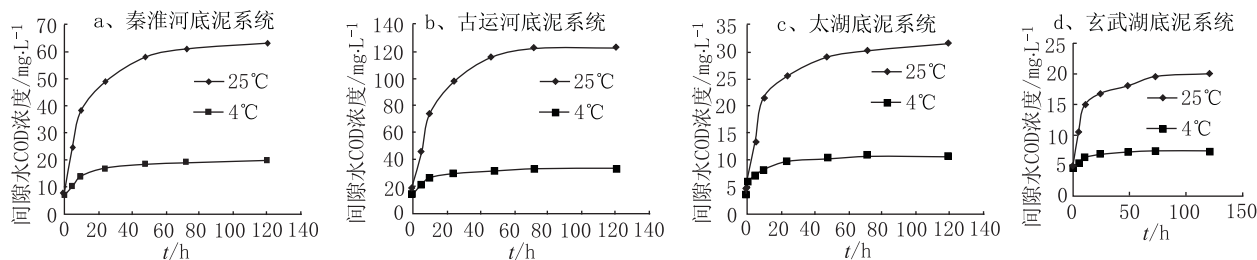
1.3 测量项目

由于在环境监测和水质管理中,COD(COD_{Mn})是一个重要的指标,测量准确方便,且可以较好的反映底泥污染对上覆水水质的影响,所以选择其作为测量项目,测试方法参见文献[4]。同时,在取样时间同步测量培养底泥的 pH 和氧化还原电位(Eh)。

2 结果与讨论

2.1 底泥间隙水的 COD_{Mn} 变化

图 1 所示为培养底泥系统间隙水 COD_{Mn} 的实验结果。通过实验方法中的处理,底泥间隙水中有有机污染物的形成将主要来源于 2 个方面,1 个是底泥颗粒内部 COD 污染物向间隙水中的扩散;另 1 个来源于间隙水相微生物对固相表面有机物的分解^[5]。从图 1 中 4 种底泥的 COD_{Mn} 值可以看出,底泥系统的温度对于底泥间隙水中有有机污染物数量的增加影响很大。当间隙水的沉积时间为 10 h 时,25℃的秦淮河底泥系统从 8.24 mg·L⁻¹ 提高到 38.24 mg·L⁻¹,而 4℃的系统只是从 7.45 mg·L⁻¹ 提高到 14.22 mg·L⁻¹;25℃的古运河底泥系统从 19.19 mg·L⁻¹ 提高到 73.05 mg·L⁻¹,同样,4℃的系统只是从 16.30 mg·L⁻¹ 提高到 26.07 mg·L⁻¹;太湖和玄武湖底泥系统在不同的温度也有相似的情况。在时间达到 72 h 后,从图上可以看出底泥系统中的间隙水 COD 浓度已接近平衡,增加的趋势都很小了。

图 1 培养底泥系统间隙水的 COD_{Mn} 变化Figure 1 COD_{Mn} of pore water in culturing contaminated sediment system

针对间隙水 COD 污染物在一定条件下达到平衡的底泥系统,我们将其定义为原始底泥,即此时的底泥,其中间隙水所含的 COD 污染物达到一个相对稳定的最大值,而与之平衡的底泥颗粒固相表面所吸附的污染物也相应地达到稳定的最大值,此时的系统处于一种动态的平衡之中。原始底泥的概念将新近沉淀的底泥系统区分出来,为底泥冲悬作用下的水质模型的建立提供指导。

2.2 饱湿底泥的 pH 变化

图 2 所示为培养底泥系统 pH 的实验结果。可以

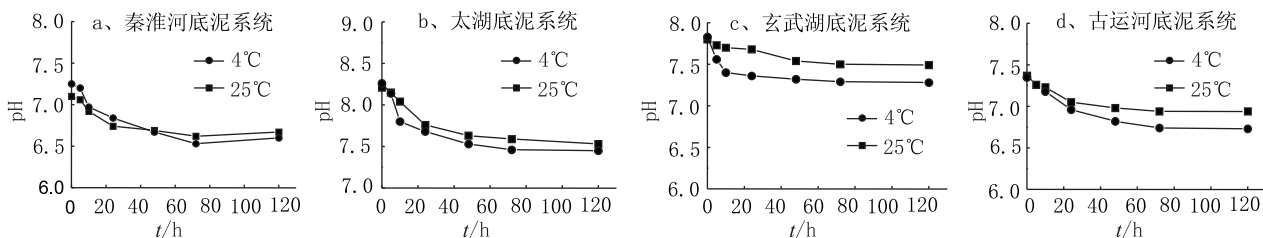


图 2 培养底泥系统间隙水的 pH 变化

Figure 2 Varying pH of pore water in culturing contaminated sediment system

的影响主要体现在数值上,超过 0.1pH 单位,对 pH 值的时间变化趋势几乎无影响;而对于较洁净底泥(玄武湖底泥)的影响不仅体现在数值上,而且对于系统形成初期的 pH 变化速率也有很大的影响。总体来说,较低的温度对应较高的 pH 值。

2.3 培养底泥系统的 Eh 变化

图 3 所示为培养底泥系统 Eh 值的试验结果。可以看出,随着培养时间的增加,底泥相的氧化还原电位呈逐渐下降的趋势,在开始的 24 h 内下降速度较高,以后下降的速度就降低了,而在大约 48 h 后基本达到平衡状态。而对于秦淮河和古运河的 25 °C 的系统,快速下降阶段持续到 48 h 左右,这可能与这两种底泥有机污染严重有关,且这两种底泥的平衡 Eh 值都很低,尤以古运河为甚,分别达到了 25 °C 时的 -121 mV 和 4 °C 时的 47 mV。其中原因与上节对 pH 的分析相似,也是由于有机污染物含量的影响。

看出,随着培养时间的增加,底泥相的酸碱度呈逐渐下降的趋势,其中,除了玄武湖底泥 4 °C 培养系统外,其他的系统在起始的 48 h 内都呈现出显著的下降趋势,而以后就逐渐达到平衡。这种现象的产生,结合实验底泥的污染状况不难发现,所采集玄武湖底泥的污染极轻微,而其它 3 种则较严重,有机污染物的分解产生的有机酸,降低底泥系统的 pH 值^[6]。对照图 1 也从一个侧面反映出,底泥有机污染物的间隙水相积累可造成底泥系统的 pH 值下降。

从图 2 亦可看出,温度对严重污染底泥系统 pH

环境温度对培养底泥系统 Eh 变化影响很大,以 120 h 时刻的测量数据为例,秦淮河底泥从 4 °C 时的 143 mV 下降到 25 °C 的 -62 mV;太湖底泥从 4 °C 时的 163 mV 下降到 25 °C 的 -74 mV;玄武湖底泥从 4 °C 时的 262 mV 下降到 25 °C 的 178 mV;古运河底泥从 4 °C 时的 59 mV 下降到 25 °C 的 -128 mV。在试验的温度范围内,温度越高,在此温度下培养形成的底泥系统的 Eh 值越低。比较在起始时刻 0 h,相应的 4 °C 和 25 °C 2 个培养系统的 Eh 几乎相等,这表明,在试验温度范围内,氧化还原电位的测量受温度影响很小。

2.4 底泥系统 pH、Eh 与 COD 变化的关系

结合图 1、图 2 与图 3 可以看出,随着培养底泥系统间隙水相的 COD 浓度的升高,水相的 pH 和 Eh 都相应地下降,这与底泥相中有机物的厌氧降解反应是相应的。在起始阶段,溶解氧浓度迅速下降,随着反应产物有机酸的增加,间隙水相 COD 浓度的生成速度逐

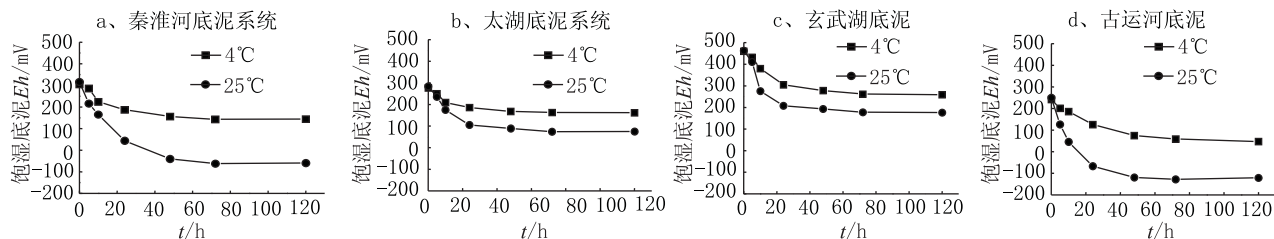


图3 培养底泥系统间隙水的氧化还原电位变化

Figure 3 Varying Eh of pore water in culturing contaminated sediment system

渐下降,最后底泥系统 pH、Eh 与 COD 浓度趋于平衡。

3 结论

(1)环境温度对于底泥间隙水有机污染物浓度影响很大,一是体现在污染物浓度增加的速率,二是体现在平衡浓度的大小。较高的环境温度对应更高的间隙水相污染物浓度。但是温度对达到平衡所需的时间影响很小,温度低所需的时间稍长。

(2)针对底泥间隙水有机污染物在一定条件下达到平衡的其可释放污染物浓度几乎不变的特点,我们首次给这种状况下的底泥系统一个定义,原始底泥,即此时的底泥,其中间隙水所含的可释放有机污染物达到一个相对稳定的最大值。

(3)从沉积开始,底泥系统的 pH 值呈逐渐下降的趋势,在起始的两天中,下降显著,而后逐渐达到平衡。环境温度的影响明显,较低的温度对应较高的 pH 值。

(4)底泥系统的 Eh 值随沉积时间逐渐下降,主要下降段集中在起始的 24 h 以内,以后下降的速度就降低了,而在大约 48 h 后基本达到平衡状态。环境温

度对底泥系统的 Eh 变化影响很大,但是底泥系统的氧化还原电位测量受温度影响很小。

参考文献:

- [1] 贺宝根,周乃晟. 底泥对河流的二次污染浅析[J]. 环境污染与防治,1999,21(3):41-43.
- [2] 李剑超,褚君达,丰华丽. 河流底泥冲刷悬浮对水质影响途径的实验研究[J]. 长江流域资源与环境,2002,11(2):137-140.
- [3] Meharg A A, Wright J, Osborn D. The frequency of environmental quality standard(EQS) exceedance for chlorinated organic pollutants in rivers of the Humber Catchments[J]. *Sci Total Environ*, 1998, 210(2):219-234.
- [4] 国家环境保护总局编. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [5] Johnsson W, Logan B. Enhanced transport of bacteria in porous media by sediment-phase and aqueous-phase natural organic matter[J]. *Water Res*, 1996,30(10):923-931.
- [6] Cozzarelli I M, Baedecker M J, Eganhouse R P, Goerlitz D F. The geochemical evolution of low-molecular-weight organic acids derived from the degradation of petroleum contaminants in groundwater[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994,58(5):863-877.