

水环境系统泥沙污染研究进展

邓志强, 褚君达

(河海大学环境水利科学研究所, 江苏 南京 210098)

摘要: 阐述水环境系统中泥沙污染的研究进展, 总结泥沙颗粒的组成及其物理化学性质, 水环境系统中污染物在泥沙颗粒及底泥中的吸附/解吸机理, 吸附/解吸作用的定量计算及泥沙污染水动力学模型, 并对今后的研究方向进行展望。

关键词: 水环境; 泥沙研究; 水污染; 吸附; 解吸; 数学模型; 综述

中图分类号: TV14

文献标识码: A

文章编号: 1006-7647(2002)01-0056-03

进入天然水体的大部分污染物, 尤其是颗粒污染物会被水中悬浮泥沙所吸附并随同泥沙颗粒一起运动或沉积在河流湖泊底部, 形成具有一定厚度的含有各种污染物的沉积物层, 起到了污染物“汇”的作用; 但同时, 沉积物也会在一定的水流流速及紊动作用下发生冲刷及再悬浮, 使大量的污染物被重新释放出来, 泥沙起到了污染“源”的作用, 从而造成河湖水体的二次污染。水环境系统泥沙污染研究不仅要考虑各组分的性质差异及水与沉积物界面间的各种过程, 更重要的是要确定上覆水的流动及紊动状态对整个系统中污染物迁移转化的影响, 进而为合理地评价水质及进行水环境管理提供依据。

1 天然水体中泥沙颗粒的物理化学性质

天然水体中大部分污染物都被吸附在胶体和泥沙颗粒上。泥沙颗粒尤其是粘性泥沙颗粒群体具有十分广阔的微界面, 它们本身既可成为污染物, 而更重要的是与污染物相互作用成为其载体, 在很大程度上决定着污染物在环境中的迁移转化和循环归宿。泥沙颗粒是有机质和矿物质构成的复合体^[1], 由腐殖质及金属水合氧化物粘附架桥聚集一起, 另外还会吸附一定量的微生物。有机质是泥沙颗粒中最重要的组分^[2,3], 它与矿物质一起共同构成泥沙颗粒的基本结构。泥沙中有机质的成分是很复杂的, 大致可分为两部分: 一部分是泥沙和土壤所特有的物质——腐殖质, 它是泥沙有机质的主要部分; 另一部分是非特异性的普通有机化合物。有机质的重要意义在于它具有非常大的表面积以及非常高的阳离子

交换容量。矿物质是泥沙的另一主要组分, 粘性泥沙颗粒的比表面积为每克几平方米至数十平方米, 电化学性质与一般的胶体颗粒是相似的。

由于泥沙颗粒与污染物之间的相互作用主要发生在颗粒表面, 因此, 泥沙颗粒的表面形态结构将会直接影响其表面特征及表面反应, 进而影响其平衡模式和表面化合态的分布。天然泥沙颗粒的表面特性是极其复杂的^[4]。由黄浦江底泥和淀山湖底泥颗粒^[5]、黄河底泥颗粒^[6]的电镜图像可知: ①泥沙颗粒表面是不规则和粗糙的; ②泥沙颗粒内部存在着各种尺度的孔隙。对于像泥沙颗粒这类复杂的几何形体很难用欧氏几何来描述。自从 Mandelbrot 于 1977 年提出分形几何概念以来, 用分形理论分析界面现象方面已经取得了显著进展^[7,8]。但泥沙颗粒的分维与污染物的吸附解吸动力学特征之间的关系尚不清楚, 有待研究。

2 静态水环境系统中底泥对污染物吸附/解吸机理

进入静态天然水环境系统的污染物通过水/底泥界面的运动主要是吸附/解吸过程^[9]。吸附作用是决定水环境系统中污染物分布和归宿的一个主要控制机制。由于纯粹的吸附过程和离子交换过程是很少能观测到的, 所以一般所指的吸附过程实际上是吸附过程和离子交换过程的混合过程^[10]。对于污染物在泥沙及悬浮底泥上的吸附作用, 我国的环境工作者做了大量的工作, 其中包括多种类的重金属, 如汞、铜、镉等^[11,12]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59979006)

作者简介: 邓志强(1962—), 男, 新疆石河子人, 副教授, 博士, 主要从事环境水力学及河流管理研究。

吸附过程伴随着系统自由能的降低, 吸附热可以作为衡量吸附强度的某种指标. 小的吸附热 (41.868 J/mol) 通常代表物理吸附, 涉及 van der Waal 力的作用. 这种类型的吸附通常发生在中性分子中. 如果吸附热接近化学反应的热量, 则吸附过程中可能有化学键的形成, 因而这种吸附过程称为化学吸附. 物理吸附通常具有较低的活化能, 因而吸附非常迅速. 化学键的形成或化学吸附现象具有高得多的活化能, 因而是一个更慢的过程. 因此, 可以设想这种可能性: 一个非常迅速的物理吸附, 紧接着一个向着形成强化学键的缓慢的转化^[9]. 其实, 即便是在单纯的物理吸附过程中, 对于单颗泥沙颗粒, 在迅速的表面吸附结束后, 仍然有缓慢的泥沙颗粒内部微孔中的吸附. 况且, 沉积物本身也是多孔介质. 事实上, 前人已经对各种化学污染物通过有吸附性的饱和多孔介质的传输问题进行了广泛的研究^[13]. 在对这一传输过程进行模拟时所做的一个重要假设是: 在这种介质内充满水的孔隙可分成许多主通道和侧孔隙, 在主通道中有垂向扩散, 化学污染物可以从主通道扩散进入侧孔隙, 但不能在这些侧孔隙内进行垂向扩散. 孔(间)隙水是污染物在沉积物中传输的主要介质. 在以往研究中所做的另一个重要假设是, 疏水性有机化学污染物(HOC)的吸附速度是快的, 因此在吸附的和溶解的污染物之间存在着化学平衡. 然而, Deane 等人^[13]最近对悬浮泥沙吸附解吸几种不同 HOCs 的试验结果表明, 平衡时间可能需要几周至几年, 而且平衡时间取决于分配系数、泥沙的有机质含量及泥沙颗粒的大小. 挥发性有机化合物从污染的粘土上的解吸表现为头 24 h 内的快速释放和紧接着的一个缓慢释放的过程. 造成吸附/解吸过程缓慢的主要原因被归根于污染物在颗粒内微孔中的扩散以及通过天然有机质的扩散和在具有孔壁吸附的孔隙水中的扩散^[14]. 因此, 污染物在沉积物中的吸附/解吸是一个非常复杂的过程. 这种复杂过程既受介质复杂性的影响, 又受污染物复杂多样性的影响, 从而导致了各种吸附模式及等温线类型的存在. 其中平衡吸附模式有 Langmuir 型、Freundlich 型、BET 型、Henry 型、Polanyi 型等^[10, 15]. 非平衡吸附模式有单箱模型、双箱模型、颗粒内扩散模型、有机物扩散模型和受滞吸附的微孔内扩散模型. 而且扩散过程仍然符合 Fick 扩散定律. Xia 和 Ball^[16]在进行了 9 种弱极性有机化学制品的吸附-分配试验后发现, 对所有化学品, 吸附贡献只是在相对较低的浓度下才是重要的并且能够用 Langmuir 等温线或 Polanyi 等温线进行成功的模拟. 若以 Polanyi 吸附模式为基础绘制所有液态化学品的吸附等温线, 则这些等温线均

落在一条单一的等温线上, 证明有孔隙填充现象存在. 试验中观测到的固态化学品的吸附量小于同样吸附势密度下的液态化学品的吸附量. 这些结果表明, 吸附贡献来自于具有微孔的固体颗粒内孔隙的填充. 刘振儒等人^[6]的研究结果也表明, 当浓度低时, 主要是颗粒物表面吸附, 而浓度较高时, 微孔表面的吸附与微孔毛细管作用, 使氯苯吸附量增加. 基于上述认识的颗粒内扩散模型将有机物吸附的动力学过程解释为: 有机物首先自由扩散至土壤(底泥)中的天然有机聚合体表面, 被吸附的附着物是通过扩散进入布满于多聚物间隙的非流动液相中. 一般这些微孔大小与分子相当. 其扩散过程也与溶质在水溶液中的扩散类似. 当这些微孔被天然有机物充满, 新的有机物若要通过多聚物或进入多聚物内部时, 就必须通过扩散来完成.

污染源切断后沉积物中的营养物质就会释放. 通常释放的营养物首先进入孔隙水, 然后再与上覆水混合扩散. 影响营养物释放的主要因素有溶解氧、pH 值、温度、氧化还原势、生物及水的扰动等. 好氧条件有利于吸附, 而厌氧条件有利于释放^[17]. 有机污染物的吸附/解吸是物理吸附和化学吸附共同作用的过程. 在不同的环境因子和土壤条件下, 其中的某一种占优势. 一般地, 在底泥和有机碳含量较高的土壤中, 由于附着物同天然有机物之间共价键和氢键的作用, 使得化学吸附为优势过程. 而当土壤有机碳含量相对较低时, 诸如土壤颗粒度、表面积等物理因素对吸附的控制为优势过程. 有实验表明, 在许多情况下两者并不能截然分开, 如非平衡吸附、附着物在泥沙颗粒内的吸附.

由上述可知, 一种吸附模式成功的关键在于它对介质中各种尺度孔隙的模拟. 而这些形状复杂多变和尺度大小各异的孔隙是很难用传统理论或方法进行描述的. 实际上, 河湖沉积物是一种具有典型的分形结构特征的介质, 称为分形介质. 在分形介质中, 分子扩散的动力学行为不再符合经典规律, 这就导致分形介质中扩散控制反应动力学呈现出一些新的规律^[18]. 分形介质非线性扩散方程所给出的浓度分布不但依赖于分形结构的参量, 而且也依赖于非线性模型的参量; 同时, 存在有扩散波, 吸附过程可导致扩散波前的空间局域效应. 反应体系的空间维数对其宏观动力学行为起着重要作用. 而且, 存在着临界维数 d_c , 当 $d > d_c$ 时, 反应体系的动力学行为与维数无关; 当 $d < d_c$ 时, 反应体系的动力学行为变得非常复杂. 分形介质所表现出的这种非线性反应动力学行为有可能统一各种吸附等温线.

3 动态水环境系统泥沙污染模型

动态水环境系统的一个主要特征是受到严重污染底泥的冲刷再悬浮,这种情况在天然河流中尤为突出,会给污染物在水环境系统中的迁移转化及水质造成严重影响,因此,应该在水质模型中予以考虑.但由于底泥的冲刷再悬浮涉及泥沙运动及紊动影响下污染物的释放等复杂过程,其模拟方法尚不成熟,仍在发展之中.

蒲迅赤等人^[19]利用专门设计的紊动诱发装置,对不同紊动强度水体进行了紊动对有机物生物降解影响的实验研究.通过三种不同紊动强度的实验,发现紊动对有机物的降解有明显的影响.紊动强度越大,有机物在水体中的降解率和降解速度越大.通过对较高紊动强度水体的降解实验数据分析发现,在水体有紊动时,有机物的降解反应并不遵循一级反应动力学.周孝德^[2]研究了紊动对河流悬浮泥沙上的重金属释放的影响,发现重金属的释放主要取决于水流挟沙能力和紊动强度,并研究了河流泥沙随机吸附过程.万兆惠和黄岁梁系统地总结了我国河流中污染物的迁移转化规律^[17],发现黄河悬移质泥沙上吸附的污染物是底泥上的15倍.

Nakamura 和 Stefan^[30]提出了一个底泥耗氧(SOD)模型,利用边界层的概念将 SOD 与上覆水流速及溶解氧浓度联系起来.SOD 是上覆水溶解氧浓度的增函数.在流速非常低时,SOD 是流速的线性增加函数.当流速较大时,SOD 变得与流速无关.这可能是边界层已经发展到水面的缘故.Mackenthun 和 Stefan^[21]通过室内试验研究了水流流速对底泥耗氧的影响,试验结果表明,SOD 能随流速显著增加.这表明,DO 通过水流边界层的传输能够控制 SOD.当上覆水流速低时,SOD 随上覆水流速而成线性增加.随着流速增加,SOD 达到最大值.该最大值强烈地依赖于底泥的组成、底栖生物及水温,尤其是受有机质含量以及通过孔隙向深层底泥的氧气扩散率的控制.

褚君达和徐惠慈^[22]曾对河流底泥的冲刷沉降及再悬浮问题进行了系统的理论及试验研究.将环境水力学、泥沙运动学及水化学相结合进行研究,从水流中污染物的对流扩散方程出发,通过理论推导得到包括有底泥冲刷及沉降、底泥释放等因素影响的水质基本方程,通过实验确定方程中的有关因素,用实测资料验证,取得较好的结果,并付诸应用.

4 研究展望

综上所述,泥沙对水环境系统的水质有着不可忽视的影响.由于有机污染物在附存状态上的特殊性和

研究手段的限制,今后需进一步加强有机污染机理的研究,在此基础上建立描述多因素影响下的综合水质模型,这也是水环境系统泥沙污染研究的必然趋势.

参考文献:

- [1] Stumm W. Chemistry of the solid-water interface[M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1992.
- [2] Chiou C T, Lee J F, Boyd S A. The surface area of soil organic [J]. Matter Environmental Science and Technology, 1990, 24 (8): 1164 ~ 1166.
- [3] Mayer T, Pacek C, Zanini L. Sediments as a source of nutrients to hypereutrophic marshes of point pelee ontario Canada [J]. Water Research, 1999, 33(6): 1460 ~ 1470.
- [4] Lin J G, Chen S Y. The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments [J]. Environment International, 1998, 32(5): 1653 ~ 1661.
- [5] 李咏梅,王郁,林蓬凯,等.多环芳烃在天然水体中的自净机理研究——沉积物对多环芳烃的吸附过程模拟[J].中国环境科学,1997,17(3):208 ~ 211.
- [6] 刘振儒,赵春禄,李桂平,等.氯代芳烃在黄河底泥中吸附-絮凝-沉降规律及机理.中国环境科学,1998,18(4):360 ~ 363.
- [7] Li X, Logan B E. Collision frequencies of fractal aggregates with small particles by differential sedimentation [J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(4): 1229 ~ 1236.
- [8] Serra T, Logan B E. Collision frequencies of fractal bacterial aggregates with small particles in a sheared fluid [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(13): 2247 ~ 2251.
- [9] Tinsley I J. Chemical concepts in pollutant behavior [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1979.
- [10] Jorgensen S E, Groinier M J. Mathematical submodels in water quality systems [J]. New York: Elsevier Science Publishers B V, 1989.
- [11] 金相灿.湘江重金属迁移转化模型研究[J].中国环境科学,1987,7(6):10 ~ 15.
- [12] 周孝德.河流中重金属迁移转化数学模型[A].见:李炜.环境水力学进展[C].武汉:武汉水利电力大学出版社,1999.279 ~ 307.
- [13] Deane G, Chrooneer Z, Lick W. Diffusion and sorption of hexachlorobenzene in sediments and saturated soils [J]. Journal of Environmental Engineering, 1999, 125(8): 689 ~ 696.
- [14] Bjorklund E, Bowadt S, Matrnassort L, et al. Determining PCB sorption/desorption behavior on sediments using selective supercritical fluid extraction [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(13): 2193 ~ 2203.
- [15] 叶常明.多介质环境污染研究[M].北京:科学出版社,1997.
- [16] Xia G S, Ball W P. Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(2): 26 ~ 269.
- [17] Wang J, Huang C P, Allen H E, et al. Effects of dissolved organic matter and pH on heavy metal uptake by sludge particulates exemplified by copper (II) and nickel (II): three-variable model [J]. Water Environment Research, 1999, 71 (2): 139 ~ 147.

(下转第 65 页)

- [5] 刘首文,冯尚友.遗传算法及其在水污染控制系统规划中的应用[J].武汉水利电力大学学报,1996,29(4):95~99.
- [6] 姜铁兵,梁年生,康玲,等.用遗传算法确定水电站自动发电计划[J].水力发电学报,1995(4):7~14.
- [7] 王黎,马光文.水电厂经济运行的遗传算法[J].四川联合大学学报(工程科学版),1997,1(1):42~47.
- [8] Elhasson J, Jansson P, Ludvigsson G. Software to optimize hydropower plant design [A]. In: Proceedings of the International Conference on Hydropower-Waterpower [C]. ASCE, 1997, 1673~1682.
- [9] 伍永刚,张勇传,王定一.水火电混合系统经济调度的双链态遗传算法[J].华中理工大学学报,1997,25(7):94~96.
- [10] 金菊良,杨晓华,储开凤,等.基因算法的应用及改进[J].河海大学学报,1998,26(2):75~79.
- [11] 刘国东,丁晶.BP网络用于水文预测的几个问题探讨[J].水利学报,1999(1):65~70.
- [12] 胡铁松,丁晶.径流长期分级预报的Kohonen网络方法[J].水电站设计,1997,13(2):24~29.
- [13] Campolo M, Soldati A, Andreussi P. Forecasting river flow rate during low-flow periods using neural networks [A]. In: Water Resources Research [C]. American Geophysical Union, 1999, 3547~3552.
- [14] 樊琨.基于人工神经网络的大坝位移预测[J].长江科学院院报,1998,15(5):45~48.
- [15] 陈启卷,徐枋同.水轮发电机组神经网络非线性建模研究[J].水利学报,1997(10):62~65.
- [16] Virginia M J, Leah L R. Accuracy of neural network approximators in simulation-optimization [J]. Journal of Water Resources Planning and Management, ASCE, 2000, 126(2): 48~56.
- [17] Neelakantan T R, Pundarikanthan N V. Neural network-based simulation [J]. Journal of Water Resources Planning and Management, ASCE, 2000(3):57~64.
- [18] 冯耀龙,杨庆学.应用神经网络评价于桥水库水质[J].海河水利,1999(5):39~40.
- [19] 高宏,王浣尘,刘可新,等.基于人工神经网络的水电补偿调节研究[J].系统工程学报,1999,14(3):205~210.
- [20] 陈守煜,邱林.模糊模式识别模型优选抽水蓄能电站[J].华北水利水电学院学报,1998,19(3):1~6.
- [21] 胡志根,肖雄雄.水电工程施工布置方案多目标模糊优选决策研究[J].水电站设计,1997,13(2):19~23.
- [22] 李颖峰.水电工程项目的多目标模糊优选决策[J].陕西工学院学报,1999,15(3):34~38.
- [23] 姜铁兵,蔡华,舒畅,等.一种新型专家系统及其在洪水预报中的应用[J].水电能源科学,1999,17(2):45~47.
- [24] 程春田,王本德,陈守煜,等.长江上中游防洪系统模糊优化调度模型研究[J].水利学报,1997(2):58~62.
- [25] 苏锦星.模糊聚类分析及其在水库诱发地震研究中的应用[J].水利水电技术,1997(6):18~23.
- [26] Lee Wenping, Hoopes J A. Testing model for predicting spillway cavitation damage [A]. In: Waterpower-Proceedings of the International Conference on Hydropower [C]. ASCE, 1995, 2290~2299.
- [27] 贾嵘,薛小杰,薛惠锋,等.区域水资源开发利用程度综合评价[J].中国农村水利水电,1999(11):22~24.
- [28] 王瑞骏,张三敖.小水电工程可行性的模糊综合评判[J].中国农村水利水电,1999(12):33~35.
- [29] 刘汉昌.水利水电工程模糊评标定标方法[J].中国农村水利水电,1999(6):28~30.
- [30] 朱文彬,陈守煜.库区移民安置与经济发发展的模糊带权递阶模型研究[J].大连理工大学学报,1997,37(5):590~594.
- [31] Wen Chinggun, Lee Chihsheng. Fuzzy programming approach to water quality management [A]. In: Proceeding of the National Science Council, Republic of China, Part A, Physical Science and Engineering [C]. 1998, 579~590.
- [32] Lee H K, Oh K D, Park D H, et al. Fuzzy expert system to determine stream water quality classification from ecological information [J]. Water Science and Technology, 1997, 36(12):199~206.
- [33] Petridis V, Paterakis E, Kehagias A. Hybrid neural-genetic multimodel parameter estimation algorithm [J]. IEEE Transactions on Neural Networks, 1998, 9(5):862~876.
- [34] Tang kit-sang, Man kin-fuzzy, Liu zhi-feng, et al. Minimal fuzzy memberships and rules using hierarchical genetic algorithms [J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 1998, 45(1):162~169.
- [35] Huang S J. Application of genetic based fuzzy-systems to hydroelectric generation scheduling [J]. IEEE Transactions on Energy Conversion, 1999, 14(3):724~730.
- [36] 魏文秋,孙春鹏.模糊神经网络水质评价模型[J].武汉水利电力大学学报,1996,29(4):21~25.
- [37] 徐凌宇,杜庆东,赵海.嵌入式水电事故预测系统中信息融合的方法[J].东北大学学报(自然科学版),2000,21(1):8~11.
- [38] 陈启卷,徐枋同.基于模糊神经网络的转桨式水轮机数字协联[J].武汉水利电力大学学报,1996,29(4):16~20.

(收稿日期:2001-03-12 编辑:张志琴)

+++++

(上接第58页)

- [18] 辛厚文.分形介质反应动力学[M].上海:上海科技教育出版社,1997.
- [19] 蒲迅赤,李克锋,李嘉,等.紊动对水体中有机物降解影响的实验[J].中国环境科学,1999,19(6):485~489.
- [20] Nakamura Y, Stefan H G. Effect of flow velocity on sediment oxygen demand: theory [J]. Journal of Environmental Engineering, 1994, 120(5):996~1016.
- [21] Mackenthun A A, Stefan H G. Effect of flow velocity on sediment oxygen demand: experiment [J]. Journal of Environmental Engineering, 1998, 124(3):222~230.
- [22] 褚君达,徐惠慈.河流底泥冲刷沉降对水质影响的研究[J].水利学报,1994(11):42~47.

(收稿日期:2001-01-02 编辑:马敏峰)