

李保, 唐诗月, 曾一川. 盐度波动对水体中污染物在水沙界面迁移的影响[J]. 环境化学, 2024, 43(3): 1059-1063. LI Bao, TANG Shiyue, ZENG Yichuan. Impact of salinity fluctuation on partitioning behavior of pollutants at water-sediment interface[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (3): 1059-1063.

盐度波动对水体中污染物在水沙界面迁移的影响*

李 保1 唐诗月1 曾一川2**

(1.长江水利委员会长江口水文水资源勘测局,上海,200136;2.河海大学环境学院,南京,210098)

摘 要 由于长江口河口在径流和潮流双重作用下,时常有盐水入侵现象的发生,且有长期存在的枯季 "咸潮上溯北支倒灌进入南支"现象,因此盐度因子是影响水源地水质的重要因子之一.为保障用水安全 以及精准预测水源地水质变化,本研究开展盐度波动对氨氮和总磷在水沙界面运移影响研究.结果表 明,对于氨氮而言,水流扰动强度和盐度两者的影响效果可以同时提升其在泥沙颗粒相的吸附量,其中 盐度的影响效果优于水流扰动强度;当盐度过高时,水沙分配系数随扰动强度增长呈抑制的趋势更明 显.对于总磷而言,水流扰动强度和盐度两者的影响效果难以同时体现并解析,即当盐度为主要影响因 素时,水流扰动强度对吸附量的影响基本可以忽略,反之亦然.

关键词 盐度波动,长江口,水沙界面迁移,氨氮,总磷.

Impact of salinity fluctuation on partitioning behavior of pollutants at water-sediment interface

LI Bao¹ TANG Shiyue¹ ZENG Yichuan²**

 Yangtze River Estuary Survey Bureau of Hydrology and Water Resource, CWRC, Ministry of Water Resources, Shanghai, 200136, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing , 210098, China)

Abstract Due to the dual actions of runoff and tidal currents, seawater intrusion often occurs in the estuary of the Yangtze River, and there is a long-term phenomenon of "saltwater flows upstream from the North Branch to the South Branch" particularly in the dry season. Therefore, salinity is an important factor affecting the water quality of water source area. In order to ensure the safety of source water and accurately predict the alteration in its water quality, the influence of salinity and waterflow disturbance on water-sediment partitioning behavior of ammonia nitrogen (NH₃-N) and total phosphorus (TP) was herein studied. Our results indicate that, for NH₃-N, both turbulence intensity and salinity can increase the sorption on sediment, and the impact of salinity outweighed that of flow turbulence; when the salinity is too high, the water-sediment distribution coefficient shows an obviously restraining trend with the increase of disturbance intensity. For TP, the individual effects of both factors could not be clearly identified and delineated simultaneously. When salinity is the major factor, the effect of flow disturbance intensity on sorption of analytes on sediments can be ignored, and vice versa.

Keywords salinity fluctuation, Yangtze Estuary, water-sediment partitioning, ammonia nitrogen, total phosphorus.

上海市濒江临海,一直以黄浦江为主要供水来源,然而随着城市供水范围扩大,供水需求增加,并且人们对水质的要求越来越高,从长江口取水成为解决上海水源紧缺的关键¹¹.由于长江口特殊的地理位置及"三级分汊,四口入

^{*} 上海市水务局科研项目(沪水科 2019-09)资助.

^{**} 通信联系人 Corresponding author, E-mail: 819984414@qq.com

海"的形态格局,长江口时常有盐水入侵的现象发生^[2],在枯季大潮期间尤为严重^[3].特别是近年来,长江流域重大水利工程的实施以及长江口北槽深水航道治理工程的完成,导致长江上游来水的季节分布及长江口北槽河势发生变化,对长江口盐度的时空分布及盐水入侵格局产生潜在作用,盐水入侵成为长江口水源地供水安全的制约因素^[4].

盐水入侵影响污染物的在水沙界面的运移,目前鲜有针对由于盐水入侵引起的盐度因子变化对水质常规因素潜 在影响的研究.为保障用水安全以及精准预测水源地水质变化,开展盐度波动对污染物在水沙界面运移影响的室内 模拟实验非常必要.本文研究了总磷及氨氮在水沙界面运移的影响,可为精准预测水源地水质变化提供理论基础.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

100 μg·mL⁻¹ 的氨氮标准液(BW085514); 100 μg·mL⁻¹ 的总磷标准液(BW085527);人工海水预设(设定质量浓度 的人工海晶盐溶液).

沉积物样品制备:在长江口的3个水源地设置沉积物采样点位(沉积物取样点位与盐度测定点位一致,枯季采集1次,见图1),样品剔除砾石和较大杂质后,匀化装入清洁的塑胶方盘,用聚乙烯保鲜膜在盘底铺垫,盘口覆盖带回实验室.另外,适量预留沉积物样品,放在瓷盘内,置于阴凉通风处慢慢风干,去掉大部分水分.至半干时压碎大块,除去动植物残体、杂石等.自然风干后,80℃恒温干燥12h,用有机玻璃研磨,过100目尼龙筛.



图1 长江口水源地监测点位分布示意图

Fig.1 Map of source water monitoring sites in the Yangtze River Estuary

采用岛津紫外可见分光光度计 UV-1900i 定量分析水相样品中氨氮和总磷的浓度水平, 氨氮测定方法为纳氏试剂分光光度法(HJ535-2009), 总磷测定方法为钼酸铵分光光度法(GB/T11893-1989). 水-沙相间振荡反应和物质称量分别使用常州国华气浴恒温振荡器(双数显)SHZ-82(回旋)和圣海恒平 FA2004 电子分析天平. 1.2 实验步骤

500 mL 锥形瓶分别加入 1.75 mL100 mg·L⁻¹ 氨氮标准液和 0.5 mL100 mg·L⁻¹ 的总磷标准液,加入 70 mg 的采集泥 沙,再依次加入 0、0.5、2.5、7.5 g 的人工海晶盐.获得氨氮和总磷的初始浓度分别为 0.35、0.1 mg·L⁻¹,含沙量为 140 mg·L⁻¹,盐度依次为 0‰、1‰、5‰、15‰的实验组,0 g 组作为对照组.室温(25 °C)下 4 组实验样静置 2 h 后过滤,测定过滤后清样的氨氮和总磷浓度.根据氨氮和总磷的质量变化,计算 2 h 的氨氮和总磷的吸附量.

再配制 5 组氨氮、总磷初始浓度分别为 0.35 mg·L⁻¹ 与 0.1 mg·L⁻¹,含沙量为 140 mg·L⁻¹,盐度依次为 0‰、1‰、 5‰、15‰的实验组.将第一组试样放入恒温振荡器中,调整振荡频率至 30 r·min⁻¹,振荡 2 h 后取出试样过滤,测定过 滤后清样的氨氮和总磷浓度.再根据氨氮和总磷的质量变化,计算 2 h 时的氨氮和总磷吸附量.重复上述步骤,分别 将振荡器的振荡频率调至 50、70、100、130 r·min⁻¹,震荡 2 h 后取出试样,过滤,测定过滤后清样中的氨氮和总磷的浓度. 根据最后测得的氨氮和总磷的浓度计算相应的吸附量.

1.3 数据分析

为定量化、统一化描述盐度波动对污染物在水-沙间分配的影响, $\lambda_{ij} = \frac{S_i}{S_j} - 1$. 其中, *i* 为盐度梯度下标, 表示 0‰, 1‰, 5‰, 15‰的4种盐度条件; *j* 为 30、50、70、100、130 r·min⁻¹的5档扰动条件; *S_i* 和 *S_j* 代表在相应盐度和扰动条件下, 上覆水中污染物浓度(mg·L⁻¹). 由此可以得出: 当 $\lambda_{ij} > 0$ 时, 该特定水盐条件下对污染物分配在水相起促进作用; 反之, 当 $\lambda_{ij} < 0$ 时, 该特定水盐条件下对污染物分配在水相起抑制作用.

采用对数模型、指数模型、二次模型、三次模型的预设模型进行拟合,选择 R^2 值(确定系数,度量拟合优度的统计量)最大的一种模型的拟合公式作为该组的拟合关系,u代表转速(r·min⁻¹).然后,将盐度(S)、扰动条件(u)作为两个自变量,各水质因子的水沙分配 λ 为因变量,拟合二元非线性函数曲面,形成 $\lambda = \lambda(S, u)$ 定量关系.

2 结果与讨论

2.1 室内实验结果

2.1.1 水盐条件对氨氮在水沙界面迁移转换的影响

图 2 在盐度条件不变时,水相浓度随扰动强度的增长率分别为:-0.0441、-0.0996、-0.0442、0.0506,平均 0.0343. 表明随着盐度的逐渐增加,水流扰动强度在颗粒物对氨氮的吸附过程中的影响也越来越大.盐度条件一定时,泥沙颗 粒对水体中氨氮的吸附量随着水流扰动强度的增强而逐渐增大.这是由于水流扰动强度的增强,导致沉降的泥沙再 度悬浮,增大了水沙界面的接触面积,继而使泥沙颗粒对水体中氨氮的吸附量增加.当盐度为 15‰,水流扰动强度达 到 50 r·min⁻¹时,水体中氨氮浓度达到最低值 0.265 mg·L⁻¹.在扰动强度为 30—50 r·min⁻¹时,盐度变化对泥沙吸附氨 氮为促进作用.可能是因为随着盐度的增加,泥沙颗粒逐渐形成体积较大的絮凝体,增强了泥沙颗粒对氨氮的吸附作 用,导致氨氮的吸附量不断增大.扰动强度继续增大,此时对悬沙吸附起到抑制作用.但当水流扰动强度达到 100 r·min⁻¹时,泥沙颗粒对氨氮的吸附量出现明显的下降,这可能是由于当前的水流扰动强度已然达到泥沙的起悬 速度,且泥沙颗粒处于"普遍动"的状态^[5-7],此时氨氮在水沙界面的迁移转化达到了动态平衡,由于氨氮的再释放,增 强水流扰动强度,氨氮的吸附量出现了不升反降的现象.





2.1.2 水盐条件对总磷在水沙界面迁移转换的影响

盐度条件不变时,变化水流扰动强度,水体中泥沙颗粒物对总磷的吸附量的变化如图 3 所示.盐度为 0、1‰、 5‰、15‰时,水相浓度随扰动强度的增长率分别为:-0.0261、0.0323、0.0072、-0.0474,表明在水流扰动强度影响颗 粒物对总磷的吸附过程中,盐度仅起到微弱的影响作用.

当水流扰动强度不变时, 泥沙颗粒对水体中总磷的吸附量随着盐度的增加而先增大后减小, 其原因是当水体中 盐度上升时, 随之增加的还有水体中高价阳离子的数量, 泥沙吸附这些高价阳离子之后, 中和了泥沙表面负电荷, 整 体上降低了泥沙表面电位, 泥沙颗粒之间的排斥力也随之减小, 泥沙颗粒更容易产生絮凝^[89]. 而后强扰动打碎絮凝 体, 释放部分吸附的总磷. 当水体中泥沙颗粒对总磷的吸附量在盐度为 15‰、水流扰动强度为 0 r·min⁻¹时达到最大 值 0.160 mg·L⁻¹. 对总磷而言, 水流扰动强度和盐度两者的影响效果难以同时体现. 水流扰动强度和盐度呈相反趋势.





Fig.3 Impacts of waterflow disturbance (left) and salinity (right) on water-sediment partitioning of total phosphorus

2.2 分配系数模结果

2.2.1 氨氮

对于氨氮因子三次模型对于各盐度梯度条件下都具有良好的拟合程度,且相对于总磷而言具有更高的可决系数 (图 4).所有盐度条件拟合下,氨氮的最高次位系数均为负.拟合氨氮因子水沙分配系数关于盐度(S)和水流扰动强 度(v)的二元非线性函数关系,得到下式,其中:S为盐度(‰);v为扰动强度(r·min⁻¹);π为圆周率;e为自然底数. $\lambda_{\text{NHs-N}}(S,v) = -0.0111 + 0.0262 \sin(0.671 \pi S v) - 0.0254 e^{-(0.7703v)^2}, (R²=0.685,均方根误差=0.2006).$

从图 4 可以看出,对于盐度 S 来说, λ_{NH3-N}随盐度变化呈"S"型波动关系,在盐度为 0‰附近略微下降,在 5‰、 10‰时均为促进作用;后在 10‰—15‰,由促进逐渐在区间中段转为抑制作用.对于扰动强度,ν对λ起到近似于线性的抑制作用.盐度影响系数总体为正,在目标水盐条件区间内对污染物分配在水相整体起到了促进作用.



图 4 氨氮水沙分配系数拟合曲线与拟合二元曲面

2.2.2 总磷

三次模型对于各盐度梯度条件下都具有良好的拟合程度,见图 5.4种盐度梯度条件下可决系数分别为 0.723、 0.687、0.612、0.782. 盐度为 1‰时,其最高次位系数为正,其余皆为负.

进一步拟合总磷因子水沙分配系数关于盐度(S)和水流扰动强度(v)的二元非线性函数关系,得到关系式如下: $\lambda_{TP}(S,v) = -0.0003 + 6.03 \times 10^{-5} sin(0.4824\pi S v) - 0.0007 e^{-(1.669v)^2}, (R^2=0.626, 均方根误差=0.00026).$

从图 5 可以看出,对于盐度 S 来说, λm 呈两段起伏关系,在盐度为 0‰—5‰的区间为先抑制后促进的关系;在盐 度为 5‰—15‰的区间内由抑制转向促进,进一步细分,在盐度为 5‰—10‰的区间内为抑制作用,在 10‰附近达到 最低点,而后在 10‰—15‰由抑制转促进作用;而对于扰动强度来说,ν对λ起到近似于线性的促进作用.整体上来 看,盐度影响系数总体上为负,表明在目标水盐条件区间内对污染物分配在水相整体起到了抑制作用.

Fig.4 Regression curves and bivariate surface of water-sediment partitioning of ammonia nitrogen

0.300

0.200

0.100

-0.100

0.040

0.020 0

-0.020

-0.040

-0.060

=0.723

25

 λ_1

25







Fig.5 Regression curves and bivariate surface of water-sediment partitioning of total phosphorus

3 结论

(1)在强扰动、高盐度的水体环境下,氨氮因子的水沙分配系数效果更好,但是总磷有相反趋势,且当水流扰动 强度达到使颗粒物完全悬浮后,水流扰动强度对颗粒物吸附污染因子的影响相对小.

(2)盐度和水流扰动强度在水体中泥沙颗粒物吸附总磷的过程中起到促进作用;而水流扰动强度和盐度的增加 均会导致水相中氨氮的水沙分配系数增加.

(3)对于氨氮而言,水流扰动强度和盐度两者的影响效果可以同时提升在沙相中的吸附量,其中盐度的影响效果 优于水流扰动强度;当盐度过高时,水沙分配系数随扰动强度增长呈抑制的趋势更明显。

(4)对于总磷而言,水流扰动强度和盐度两者的影响效果难以同时体现,即当盐度为主要影响因素时,水流扰动 强度对吸附量的影响基本可以忽略,反之亦然.

参考文献 (References)

- 天宇,郭珺.上海:加强集中式饮用水水源地环境保护[J].中国环境监察,2018(11):24-27 [1]
- [2] 朱宜平.长江口青草沙水域外海正面盐水入侵特点分析 [J]. 华东师范大学学报 (自然科学版), 2021(2): 21-29.
- [3] WANG H, YAN H Y, ZHOU F N, et al. Dynamics of nutrient export from the Yangtze River to the East China Sea[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2019, 229: 106415.
- [4] WANG H, YAN H Y, ZHOU F N, et al. Changes in nutrient transport from the Yangtze River to the East China Sea linked to the Three-Gorges Dam and water transfer project [J]. Environmental Pollution, 2020, 256: 113376.
- 王宝强,李萍萍,沈清基,等.上海城市化对局地气候变化的胁迫效应及主要影响因素研究[J].城市发展研究,2019,26(9): [5] 107-115.
- 史军,崔林丽,杨涵洧,等.上海气候空间格局和时间变化研究[J].地球信息科学学报,2015,17(11):1348-1354. [6]
- 郑庆锋, 史军, 谈建国, 等. 2007—2016年上海颗粒物浓度特征与气候背景异同分析 [J]. 环境科学, 2020, 41(1): 14-22. [7]
- 陈庆强, 孟翊, 周菊珍, 等. 长江口细颗粒泥沙絮凝作用及其制约因素研究 [J]. 海洋工程, 2005, 23(1): 74-82. [8]
 - [9] 姜鲁青.感潮河段沉积物—水界面营养盐交换行为研究:以青岛李村河为例[D].青岛:中国海洋大学,2011.