

河流水污染物环境生物—地球化学过程定量分析的技术方法

马 严,吴锦芳,冯 杰,严炎杰,吴惠英

(浙江省湖州市环境保护监测中心站,浙江 313000)

摘 要:本文运用水体中各类物质平衡原理,通过适当的测量和模拟,分别讨论了水生植物作用显著和不显著两种状态下,河流水污染物环境生物—地球化学过程定量分析的技术方法。分别给出定量分析总磷、有机物(COD_{Cr}计)和氮素的沉积物释放、沉降再悬浮、水体生化降解、水生植物吸收吸附及氮素的氨化硝化反硝化等环境生物—地球化学过程物质变化的绝对量和平均速率的技术方法。

关键词:河流水污染物;环境生物—地球化学过程;定量分析

中图分类号:X17

文献标识码:B

文章编号:1674-2842(2010)04-0058-05

The Quantitative Analysis Technique of River Water Pollutant Environment Biological-Geochemical Process

MA Yan, WU Jin-fang, FENG Jie, YAN Yan-jie, WU Hui-ying

(Huzhou Environmental Monitoring Center, Zhejiang 313000, China)

Abstract: Using various substances in water balance principle, the paper discusses the quantitatively analyseing techniques of river water pollutants' environmental biological-geochemical process, under the two states that aquatic plants affect remarkably and unremarkably, through appropriate measurement and simulation. This paper respectively gives the technique that quantitatively analyses the matter change absolute amount and average rate of total phosphor, organic matter(COD_{Cr}), and nitrogen in environment biological-geochemical process where the sediment releases pollutants, pollutants settle and re-suspend, river water resolves pollutants by biochemistry, aquatic plant absorbs and adsorbs pollutants, and nitrogen ammoniates, nitrifies, and denitrifies.

Key words: river water pollutants; environment biological-geochemical process; quantitative analysis

本文讨论的河流为非感潮河流;河流的水生动物生物量不大,水生动物的新陈代谢不会显著影响有机物和营养物的环境生物—地球化学过程;河流具有一定的水流流速,但流速不大,流速范围为 $0.05 \sim 1.00 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;河流的宽度一般为数十米到一百米左右;河流水深小于5.0米,夏季不会出现跃温层,水质在河床的垂直方向和水平方向可以完全混合;河床的横向和纵向基本规则,起伏不大。河流水质过程为好氧过程,水体无显著的有机物、有机磷、有机氮、氨氮等气态物质的挥发,并且大气没有显著

的有机物、氮素、磷素的干沉降。这类河流一般为污染不严重,而且流域面积小流程长度短的树状结构河流和平原网状水系河流。

任何进入河流水环境的物质都有一个源—流—汇过程,环境物质的环境生物—地球化学过程涵盖了源的部分内容及流和汇的全部内容。因此,对水污染的环境生物—地球化学过程展开定量分析至为重要。因此只有定量地分析了各类水污染物环境生物—地球化学过程各部分物质变化的绝对量和平均速率,才能了解环境物质的部分来源,物理生化过程和最终归宿,才能为环境保护工作提供一个科学基础。作者结合相关的科研工作,尝试给出总磷、有机物(COD_{Cr}计)氮素三大类水环境污染物的环境生

收稿日期:2010-04-12

作者简介:马 严(1963—),男,大学,高工,主要从事环境监测与科研。

物—地球化学过程定量分析的技术方法。

1 河流水污染物环境生物—地球化学过程定量分析的基本原理

河流水污染物主要为有机物和氮素磷素营养物,这里我们简要讨论一下这些物质河流水环境中的环境生物—地球化学过程的基本原理。

1.1 磷素过程定量分析的基本原理

不考虑大气中磷素的干沉降,并且河流水体无显著的气态磷挥发,在这种情况下,河流水体中的磷素从上游流至下游的过程中,主要的环境生物—地球化学过程行为有沉积物中磷的释放、水体悬浮物中磷的沉降再悬浮、水生植物对磷的吸收吸附。根据河流从上游流至下游的磷素质量平衡原理,河流从上游流至下游磷素的平衡方程为:上游断面磷含量+沉积物中磷的释放量—悬浮物中磷的沉降再悬浮量—水生植物对磷的吸收吸附量=下游断面磷含量。这是磷素环境生物—地球化学过程定量分析的基本方程。

1.2 氮素过程定量分析的基本原理

不考虑大气中氮素的干沉降,并且河流水体无显著的气态有机氮和氨氮的挥发,在这种情况下,河流水体中的氮素从上游流至下游的过程中,主要的环境生物—地球化学过程行为有沉积物中水溶性有机氮和氨氮的释放、水体悬浮物中有机氮和氨氮的沉降再悬浮、水生植物对氮素的吸收吸附、有机氮的氨化、氨氮的硝化、硝氮的反硝化。在不考虑沉积物的释放和悬浮物的沉降再悬浮,总氮减少唯一途径是反硝化,因此,可以通过恰当模拟确定氮素的反硝化量。由于氮素的反硝化唯一前提物是硝氮,因此可以根据反硝化量来确定反硝化消耗掉的硝氮量。在确定氮素的反硝化量和反硝化消耗掉的硝氮量后,可以根据有机氮和无机氮质量平衡方程,确定氮素在环境生物—地球化学过程各种行为的定量关系。

1.3 有机物过程定量分析的基本原理

不考虑大气中有机物的干沉降,并且河流水体无显著的气态有机物的挥发,在这种情况下,河流水体中的有机物从上游流至下游的过程中,主要的环境生物—地球化学过程行为有沉积物中水溶性有机

物的释放、水体悬浮物中有机物的沉降再悬浮、有机物的生化降解、水生植物对有机物的吸收吸附。根据河流从上游流至下游有机物的质量平衡原理,河流从上游流至下游有机物的平衡方程为:上游断面有机物含量+沉积物中有机物的释放量—悬浮物中有机物的沉降再悬浮量—有机物的生化降解量—水生植物对有机物的吸收吸附量=下游断面有机物含量。这是有机物环境生物—地球化学过程定量分析的基本方程。

2 定量分析的技术方法

2.1 数据的测量

选取一个平直河段 AB,该河段宽度一般为数十米到一百米左右;河流水深小于 5.0 m,河床的横向和纵向基本规则,起伏不大,水质在河床的垂直方向和水平方向可以完全混合。A 为上游断面,B 为下游断面。AB 间长度与水流速度相关,一般为水流 24 h 流过的长度为宜。AB 河段无叉口、无水污染物排放口,沉积物组分基本均匀,若水生植物生长显著,河流的水生植物长势应基本均匀。

测量 A、B 两断面水样的 TP、TN、COD_{Cr} 滤前和滤后浓度值及悬浮物(SS)浓度值,测量 A、B 两断面水样的 NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 及 NH₃-N 浓度值。

在 AB 河段之间,取若干个柱状沉积物样品,测量 TP、TN、NH₃-N、COD_{Cr} 释放通量,取平均值。测量的沉积物上覆水为经 0.45 μm 滤膜滤后的清水。测量时室温与河流水温相同。

水样的环境生物—地球化学过程模拟。将上游 A 断面水样一分为二,一份立即测量或立即固定,另一份进行模拟。模拟时室温与河流水温相同,并缓慢振荡,使瓶中泥沙始终保持悬浮状态。24 h 后(这里的 24 h 假设为 A→B 所需时间)再测量或固定。水生植物生长不显著的河段,测量水样的 TN、COD_{Cr} 浓度值;水生植物生长显著的河段,测量水样的 TN、COD_{Cr}、NO₃-N、NO₂-N、NH₃-N 浓度值。

水文参数用声学多普勒流速仪(ADCP 流量计)测量,测量的水文参数为水流流速、流量、流向、AB 河段航迹直线长度、河流宽度、河流断面面积等。

水生植物生长显著的 AB 河段应每季测量水生植物的种类和干湿重。

2.2 数据处理方法

数据处理方法分水生植物生长显著和不显著两种情况。

2.2.1 水生植物生长不显著河段数据处理方法

水生植物生长不显著的河段一般为航道,由于航行干扰,河流悬浮物含量高,水生植物无法生长。这类河段的环境生物—地球化学过程不考虑水生植物的作用。

2.2.1.1 总磷数据处理

不考虑水生植物的吸收吸附作用,水流从 A→B 的过程中,总磷的环境生物—地球化学过程为,沉积物向上覆水释放磷、沉积物—水界面磷的吸附和解吸、悬浮物中磷的沉降再悬浮。

根据 2.1 章节的基本原理,A→B 河段水体 TP 的平衡方程为,

$$TP_A + TP_{\text{沉积}} - TP_{\text{沉降}} = TP_B \quad (1)$$

①式中各项都是绝对量。 TP_A 、 TP_B —A、B 断面总磷量, $TP_{\text{沉积}}$ —沉积物总磷的净释放绝对量,其值为沉积物向上覆水释放与沉积物吸附解吸总磷的差值, $TP_{\text{沉降}}$ —悬浮物沉降再悬浮的总磷量。

①式 4 个变量中, $TP_{\text{沉降}}$ 是待求量。因为根据实际工作经验,这类河段泥沙含量高,水流从 A→B 悬浮物中总磷的含量浓度变异较大,因此要待求。

$$\text{我们有, } TP_A = C_A \cdot Q \cdot t \quad (2)$$

$$TP_B = C_B \cdot Q \cdot t \quad (3)$$

C_A 、 C_B 、 Q 、 t 分别为 A、B 断面的 TP 浓度、流量及水流从 A→B 的时间。

$$TP_{\text{沉积}} = S \cdot X \cdot L \cdot t \quad (4)$$

S—沉积物总磷的净释放通量,X—河流湿周,L—A→B 河流长度, t —A→B 时间。

$$X = A/R \quad (5)$$

A—过水断面面积 R—水力半径

$$R^2 = [Qn/A]^{3/2} \quad (6)$$

⑥式中 Q —流量 n —河床糙率,其值可查得。

由⑤、⑥式可求得 X,由④式可求得 $TP_{\text{沉积}}$ 。

由①~④式求得 $TP_{\text{沉降}}$ 值。

则有,AB 河段总磷平均沉降速率 = $TP_{\text{沉降}}/t$

⑦

至此,我们有了 AB 河段水体总磷沉积物总磷的净释放绝对量 $TP_{\text{沉积}}$ 、沉积物的净释放通量 S、悬浮物沉降再悬浮的总磷量 $TP_{\text{沉降}}$ 和 AB 河段总磷平

均沉降速率的具体数值,可以对 AB 河段水体总磷环境生物—地球化学过程进行定量分析。

2.2.1.2 有机物的数据处理

水体中有机物以 COD_{Cr} 计。河流有机物的环境生物—地球化学过程为,沉积物释放、沉积物—水界面吸附解吸、沉积物—水界面生化降解、悬浮物中有机物的沉降和再悬浮、水体生化降解等过程。根据 2.3 章节的基本原理,水流从 A→B 有机物平衡方程为,

$$COD_A + COD_{\text{沉积}} - COD_{\text{沉降}} - COD_{\text{生化}} = COD_B \quad (8)$$

⑧式中各量意义与①式相似, $COD_{\text{生化}}$ —水流从 A→B 的水体生化降解绝对量。

首先确定 $COD_{\text{生化}}$ 值。

$$\text{我们有, } COD_{\text{生化}} = C_A \cdot Q \cdot t - C_{A24h} \cdot Q \cdot t \quad (9)$$

C_A 、 C_{A24h} —分别模拟刚开始和模拟 24h 后 A 水样的 COD_{Cr} 浓度值, Q —流量, t —A→B 时间。

$COD_{\text{沉积}}$ 包括沉积物释放、沉积物—水界面吸附解吸收、沉积物—水界面生化降解三个过程。 $COD_{\text{沉积}}$ 值的确定方法与④式相同,S—沉积物有机物的净释放通量。

由⑧式可确定 $COD_{\text{沉降}}$ 值。

我们有,水流从 A→B 有机物水体生化降解平均速率 = $COD_{\text{生化}}/t$

⑩

水流从 A→B 有机物沉降再悬浮平均速率 = $COD_{\text{沉降}}/t$

⑪

至此,我们有了有机物环境生物—地球化学过程各子过程的具体数值。

2.2.1.3 氮素的数据处理

氮素的环境生物—地球化学过程为,沉积物的氨氮释放、沉积物总氮(氨氮和有机氮)释放、沉积物—水界面对氨氮和有机氮的吸附解吸、沉积物—水界面的氨化→硝化→反硝化、悬浮物中有机氮和氨氮的沉降再悬浮、水体中氮素的氨化→硝化→反硝化等过程。

首先,我们确定水流从 A→B,水体反硝化值 $N_{\text{反硝化}}$ 。

模拟水样中,氮素唯一去除途径是反硝化,因此根据模拟水样中总氮平衡原理,我们有, $N_{\text{反硝化}} =$

$$C_A \cdot Q \cdot t - C_{A24h} \cdot Q \cdot t \quad (12)$$

C_A 、 C_{A24h} —分别为模拟水样 A 模拟初始及 24 h 后的 TN 浓度值。由⑫式,我们可确定 $N_{反硝化}$ 值。

水体硝化值 $N_{硝化}$ 的确定。

反硝化的唯一前提物是硝氮,根据水流从 A→B 硝氮平衡原理,

$$\text{我们有, } NO_3-N_A + N_{硝化} - N_{反硝化} = NO_3-N_B \quad (13)$$

⑬式中, NO_3-N_A 、 NO_3-N_B —A、B 断面硝氮绝对量

$$NO_3-N_A = C_A \cdot Q \cdot t \quad (14)$$

$$NO_3-N_B = C_B \cdot Q \cdot t \quad (15)$$

C_A 、 C_B —A、B 断面硝氮浓度值。

由⑬~⑮式可确定 $N_{硝化}$ 值。

水体氨化值 $N_{氨化}$ 的确定。

水体氨化指水体中有机氮矿化为氨氮。根据水流从 A→B, 水体无机氮平衡原理, 我们有, $NH_3-N_A + NO_2-N_A + NO_3-N_A + NH_3-N_{沉降} + N_{氨化} - NH_3-N_{沉降} - N_{反硝化} = NH_3-N_B + NO_2-N_B + NO_3-N_B$ (16)

⑯式各项都为绝对量, 方程左边前 3 项为 A 断面无机氮值, 方程右边为 B

断面无机氮值, 其值为相关浓度乘以 AB 河段流量和水流从 A→B 时间。 $NH_3-N_{沉降}$ 为沉积物氨氮释放绝对量。

$NH_3-N_{沉降}$ 的确定方法与④式相同, S—沉积物氨氮的净释放通量。其过程包括氨氮向上覆水释放、沉积物—水界面氨氮的吸附解吸、沉积物—界面氨化→硝化→反硝化等过程。

$NH_3-N_{沉降}$ 为悬浮物中吸附态氨氮沉降量。根据我们实际工作经验, $NH_3-N_{沉降}$ 不到断面水体 NH_3-N 值的 3.0 %。其值很小, 虽然水流从 A→B, 悬浮物上吸附态氨氮浓度会持续变化, 但差值极小。因此, 可近似取 A、B 两断面吸附态氨氮浓度平均值乘以悬浮物沉降量来确定 $NH_3-N_{沉降}$ 值。我们有,

$$NH_3-N_{沉降} = 1/2(C_{A吸} + C_{B吸})(C_{A浮} - C_{B浮})Q \cdot t \quad (17)$$

$C_{A吸}$ 、 $C_{B吸}$ —A、B 断面单位质量悬浮物中氨氮浓度。

$C_{A浮}$ 、 $C_{B浮}$ —A、B 断面水体悬浮物浓度。

水体总氮沉降量 $TN_{沉降}$ 值的确定。

根据水流从 A→B 总氮平衡原理, 我们有,

$$TN_A + TN_{沉降} - TN_{沉降} - N_{反硝化} = TN_B \quad (18)$$

⑱式中, TN_A 、 TN_B —A、B 两断面总氮绝对量, $TN_{沉降}$ —沉积物总氮释放通量, 确定方法与④式相同, S—沉积物总氮的净释放通量。

由⑱式我们可以确定 $TN_{沉降}$ 值。

至此, 我们确定了氮素环境生物—地球化学过程的 $NH_3-N_{沉降}$ 、 $TN_{沉降}$ 、 $NH_3-N_{沉降}$ 、 $N_{反硝化}$ 、 $N_{硝化}$ 、 $N_{氨化}$ 、 $TN_{沉降}$ 数值, 后 5 项数值除以水流从 A→B 的时间, 即为相关过程的平均速率。

2.2.2 水生植物生长显著河段数据处理方法

这类河段一般不是航道, 水生植物生长较茂盛, 水体悬浮物含量低, 水污染物的环境生物—地球化学过程应考虑水生植物的作用。

2.2.2.1 总磷的数据处理

水生植物对总磷的作用是吸收和吸附, 当考虑水生植物作用时, 我们有,

$$TP_A + TP_{沉降} - TP_{沉降} - TP_{水草吸} = TP_B \quad (19)$$

⑲式意义与①式相似。 $TP_{水草吸}$ —水生植物对总磷的吸收吸附总量。

根据实际工作经验, 这类河段悬浮物浓度很小 (一般 $< 30.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 水流从 A→B, 虽然悬浮物上总磷浓度值会持续变化, 但差异很小, 可以近似地取 A、B 两断面悬浮物中总磷浓度平均值乘以悬浮物沉降量来确定 $TP_{沉降}$ 。

$$\text{我们有, } TP_{沉降} = 1/2(C_A + C_B)(C_{A浮} - C_{B浮})Q \cdot t \quad (20)$$

C_A 、 C_B —A、B 断面单位质量悬浮物中总磷浓度。

$C_{A浮}$ 、 $C_{B浮}$ —A、B 断面水体悬浮物浓度。

由⑲、⑳式可确定 $TP_{水草吸}$ 、 $TP_{沉降}$ 值。

至此, 我们有了总磷环境生物—地球化学过程的 $TP_{沉降}$ 、 $TP_{水草吸}$ 、 $TP_{沉降}$ 具体数值, 后两项数值除以水流从 A→B 时间即可确定相关过程的平均速率。

2.2.2.2 有机物的数据处理

水生植物对有机物的作用为吸附和生化降解。当考虑水生植物作用时,

$$\text{我们有, } COD_A + COD_{降解} - COD_{沉降} - COD_{生化} - COD_{水草} = COD_B \quad (21)$$

㉑式意义与⑧式相似。 $COD_{水草}$ —水生植物对

有机物的吸附和生化降解绝对量。

$COD_{\text{沉释}}$ 、 $COD_{\text{生化}}$ 值确定与 2.2.1.2 相同。 $COD_{\text{沉降}}$ 值确定方法与②式相似。

由②式,我们确定 $COD_{\text{水草}}$ 值。

至此,我们有了有机物环境生物—地球化学过程的 $COD_{\text{沉释}}$ 、 $COD_{\text{生化}}$ 、 $COD_{\text{沉降}}$ 、 $COD_{\text{水草}}$ 数值,后 3 项数值除以水流从 $A \rightarrow B$ 时间,即可确定相关量值的平均速率。

2.2.2.3 氮素的数据处理

水生植物对氮素的作用为,对氨氮硝氮的吸收、对氨氮有机氮的吸附、水生植物的反硝化、水生植物的氨化和硝化等过程。本文中,假设水生植物氨化硝化产生的氨氮硝氮被植物本身全部吸收或吸附,没有进入水体。

水体反硝化值 $N_{\text{水反硝化}}$ 的确定与 2.2.1.3 相同。

水体硝化值 $N_{\text{水硝化}}$ 的确定。

根据模拟水样中硝氮平衡原理。我们有

$$NO_3 - N_A + N_{\text{水硝化}} - N_{\text{水反硝化}} = NO_3 - N_{A24h后} \quad (22)$$

$NO_3 - N_A$ 、 $NO_3 - N_{A24h后}$ —模拟水样 A 在模拟初始和 24h 后水体硝氮绝对量,其值为模拟水样 A 模拟初始和 24h 后水体硝氮浓度乘以 AB 河段流量和从 A→B 时间。

由②式,确定 $N_{\text{水硝化}}$ 值。

水体氨化值 $N_{\text{水氨化}}$ 的确定。

根据模拟水样中无机氮平衡原理,我们有,

$$NO_3 - N_A + NO_2 - N_A + NH_3 - N_A + N_{\text{水氨化}} - N_{\text{水反硝化}} = NO_3 - N_{A24h后} + NO_2 - N_{A24h后} + NH_3 - N_{A24h后} \quad (23)$$

方程左边前 3 项和右边各项为模拟水样 A 在模拟初始和 24h 后各种无机氮的绝对值,其值为相关浓度乘以 AB 河段流量和 A→B 时间。

由③式确定 $N_{\text{水氨化}}$ 值。

水生植物对无机氮($NH_3 - N$ 、 $NO_3 - N$)吸收吸附量 $N_{\text{水草无机吸}}$ 、对有机氮吸附量

$N_{\text{水草有机吸}}$ 、水生植物反硝化量 $N_{\text{水草反硝化}}$ 等值的确定。

根据水流从 A→B 的水体总氮平衡、无机氮平衡、有机氮平衡原理,我们有,

$$TN_A + TN_{\text{沉释}} - TN_{\text{沉降}} - N_{\text{水反硝化}} - N_{\text{水草反硝化}} - N_{\text{水草无机吸}} - N_{\text{水草有机吸}} = TN_B$$

$$[NH_3 - N + NO_2 - N + NO_3 - N]_A + NH_3 -$$

$$N_{\text{沉释}} + N_{\text{水氨化}} - NH_3 - N_{\text{沉降}} - N_{\text{水反硝化}} - N_{\text{水草无机吸}} - N_{\text{水草反硝化}} = [NH_3 - N + NO_2 - N + NO_3 - N]_B \quad (25)$$

$$TN_A - [NH_3 - N + NO_2 - N + NO_3 - N]_A + [TN_{\text{沉释}} - NH_3 - N_{\text{沉释}}] - [TN_{\text{沉降}} - NH_3 - N_{\text{沉降}}] - N_{\text{水氨化}} - N_{\text{水草有机吸}} = TN_B - [NH_3 - N + NO_2 - N + NO_3 - N]_B \quad (26)$$

②4、②5、②6式分别是水流从 A→B 水体,总氮、无机氮、有机氮绝对量平衡方程。

$NH_3 - N_{\text{沉释}}$ 、 $TN_{\text{沉释}}$ 的确定方法与 2.2.1.3 相同; $TN_{\text{沉降}}$ 值的确定方法与②式相似; $NH_3 - N_{\text{沉降}}$ 值的确定方法与①式相同。

②5式中第 1 项为 A 断面无机氮绝对量,方程右边为 B 断面无机氮绝对量;②6式中第 1、第 2 项为 A 断面有机氮绝对量,方程右边为 B 断面有机氮绝对量。

由②4、②5、②6式我们可以确定 $N_{\text{水草无机吸}}$ 、 $N_{\text{水草有机吸}}$ 、 $N_{\text{水草反硝化}}$ 等值。

至此,我们有了 AB 河段氮素环境生物—地球化学过程的 $NH_3 - N_{\text{沉释}}$ 、 $TN_{\text{沉释}}$ 、 $NH_3 - N_{\text{沉降}}$ 、 $TN_{\text{沉降}}$ 、 $N_{\text{水反硝化}}$ 、 $N_{\text{水硝化}}$ 、 $N_{\text{水氨化}}$ 、 $N_{\text{水草无机吸}}$ 、 $N_{\text{水草有机吸}}$ 、 $N_{\text{水草反硝化}}$ 等量的具体数值,相应过程的平均速率除以水流从 A→B 的时间即可确定。

3 结语

本文作者根据实际工作经验,通过适当测量和模拟,讨论了污染不严重而且流域面积小流程长度短的树状结构河流和平原网状水系河流水污染物环境生物—地球化学过程定量分析的初步技术方法。讨论分无显著水生植物和有显著水生植物两种情况,无论那种情况,我们都可以通过恰当的模拟和实测,并根据河流水体中水污染物的质量平衡原理,可以定量分析水污染物的环境生物—地球化学过程行为。由于河流水质过程和水文过程的复杂性,这些方法肯定存在不周之处,希望大家展开讨论。

参考文献:

- [1] 郭维东,裴国霞,韩会玲.水力学[M].北京:中国水利水电出版社,2005,125.
- [2] 郭维东,裴国霞,韩会玲.水力学[M].北京:中国水利水电出版社,2005,239.