

基于室内模拟试验的淮河支流河流污染物降解系数测算与对比研究

刘洋^{1,2}, 史淑娟^{1,2*}, 李晓洋³, 韩丽琼³ (1. 河南省环境监测中心, 河南郑州 450004; 2. 河南省环境监测技术重点实验室, 河南郑州 450004; 3. 河南农业大学资源与环境学院, 河南郑州 450002)

摘要 以淮河支流洪河为例, 选取驻马店洪河西平五沟营—塔桥乡河段, 开展河流污染物降解系数室内测定试验, 并将室内试验结果与现场实测结果进行对比。结果表明, 五沟营—塔桥乡河段降解系数 k_{COD} 平均为 0.1396 d^{-1} 、 $k_{\text{NH}_3\text{-N}}$ 平均为 0.0869 d^{-1} 、 k_{TP} 平均为 0.1235 d^{-1} ; 与国内类似研究结果相比, 淮河支流驻马店洪河河段水体的 COD 和氨氮降解系数处在平均水平之下, 应严格控制整个流域的污染物入河量; 实验室模拟所得污染物降解系数均小于现场监测值, 偏差在 15% 以内。

关键词 淮河支流; 污染物; 降解系数; COD; 氨氮; 总磷

中图分类号 X832 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)03-0076-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.03.022



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Calculation and Comparative Study on Pollutant Degradation Coefficients of Rivers in the Huaihe River Branch Based on Indoor Simulation Test

LIU Yang^{1,2}, SHI Shu-juan^{1,2}, LI Xiao-yang³ et al (1. Henan Province Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450004; 2. Henan Provincial Key Laboratory of Environmental Monitoring Technology, Zhengzhou, Henan 450004; 3. College of Resource and Environment, Henan Agricultural university, Zhengzhou, Henan 450002)

Abstract Taking the Honghe River, a tributary of the Huaihe River, as an example, the river section of Wugouying-Taqiao Township of Xiping of Zhumadian Honghe River was selected to carry out indoor measurement test of river pollutant degradation coefficient, and the indoor test results were compared with the field test results. The results showed that the average k_{COD} was 0.1396 d^{-1} , the average $k_{\text{NH}_3\text{-N}}$ was 0.0869 d^{-1} , and the average k_{TP} was 0.1235 d^{-1} in Wugouying-Taqiao Township. Compared with the similar research results of domestic, the COD and ammonia nitrogen degradation coefficients of the water body of the Honghe section of Zhumadian, a tributary of the Huaihe River, were below the average level, and the amount of pollutants entering the river should be strictly controlled. The degradation coefficients of the pollutants obtained from the laboratory simulation were all less than the on-site monitoring values, and the deviation was within 15%.

Key words Huaihe tributary; Pollutant; Degradation coefficient; COD; Ammonia nitrogen; Total phosphorus

污染物排放总量控制是水资源保护和管理的的重要手段,也是保证水功能区功能正常发挥的必要条件,而实施污染物排放总量控制是以水体纳污能力为基本依据。降解系数反映了污染物降解速率的快慢,是研究河流水质变化、计算水环境容量以及纳污能力的重要参数之一^[1-2]。污染物降解系数的确定方法有多种,如经验公式估算法、类比法、现场模拟法和室内模拟实验法等^[1-3]。相对于经验公式估算法和类比法,后2种方法经过大量统计资料推算,求得的数值具有较好的归纳和概括性,能够较好地揭示河流污染物的降解特性,因此在科学研究中被大量采用。其中,现场模拟法采用水质监测站一定时期的水质监测资料测算,能够更好地研究河流水质状况和污染物稀释降解情况,精度较高,但缺点是周期长且成本高。因此,利用实验室室内模拟测算污染物降解系数成为一种较为常见的方法^[3]。

河南省从2000年开始开展了关于河流污染物降解系数的研究,仅限于对化学需氧量(COD)这种污染物因子的研究。随着水环境管理要求的日益提高,深化水体污染基础研究的需求日益强烈。因此,河南省从2013年开始进行河流污染物降解系数测算研究,包括现场模拟和室内模拟2种途径。笔者以淮河支流洪河为例,采用室内试验法,研究水体COD、氨氮和总磷的综合降解系数,并与现场试验模拟结果

进行对比,以期为深化降解系数测算研究、加强淮河水质管理、水环境容量计算和污染物总量控制提供基础数据和科学依据。

1 材料与方法

1.1 采样点布设的位置 为较合理地对准河流域水体环境总量进行监测以及较客观地评价其水质变化特征和规律,经过实地调研及分析,以淮河流域的驻马店洪河为研究区域,在中间无明显排污口的五沟营断面($33^{\circ}26'41''\text{N}$, $114^{\circ}9'29''\text{E}$)和塔桥乡断面($33^{\circ}16'51''\text{N}$, $114^{\circ}26'51''\text{E}$)采集水样。分别采集左、中、右3条垂线水样,最后每个断面各取一份综合水样并加保存剂。

1.2 试验方法 采集调查断面的水样,在实验室中温度设置为 20°C , 转速 100 r/min 条件下进行摇瓶培养。每个断面设置4个平行试验,每隔12h采样分析COD、氨氮和总磷的浓度^[4]。COD用重铬酸盐法(GB 11914—89)测定,氨氮用纳式试剂分光光度法(GB 7479—87)测定,总磷用钼酸铵分光光度法(GB 11893—89)测定。

1.3 降解系数计算方法 研究表明,COD、氨氮和总磷的降解基本符合一级降解反应动力学方程^[4-6],即

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

式中, t 为反应时间(d), k 为降解系数, C_t 为 t 时刻污染物浓度(mg/L), C_0 为污染物初始浓度(mg/L)。

则降解系数计算公式为:

$$k = \ln(C_0/C_t)/t \quad (2)$$

因此,污染物降解系数可以按照斜率法要求作 $\ln(C_0/C_t)$

作者简介 刘洋(1987—),女,河南郑州人,工程师,硕士,从事环境监测研究。*通信作者,高级工程师,博士,从事环境监测与评价研究。

收稿日期 2019-08-15

C_t)~ t 图求得。

2 结果与分析

2.1 污染物降解系数室内模拟测算结果 每隔 12 h 进行采样分析,分别计算出 t 和 $\ln(C_0/C_t)$,以时间 t 为横坐标、 $\ln(C_0/C_t)$ 为纵坐标,绘制 $\ln(C_0/C_t)$ ~ t 关系图,其斜率即为相应污染物的降解系数,断面测算结果以 4 次试验结果的平均值来表示,河段测算结果以五沟营断面—塔桥乡 2 个断面的平均值来表示。根据表 1~3,各拟合方程的决定系数 R^2 都在 0.9 以上,说明模型对于数据的线性拟合效果较好,拟合精度较高,因此可以直接采用其斜率作为污染物降解系数的测算结果。

由表 1 可知,驻马店洪河各断面降解系数 k_{COD} 为 0.128 2~0.152 4 d^{-1} ,五沟营 k_{COD} 小于塔桥乡 k_{COD} ,且 2 个断面降解系数均值相差不大,差值为 0.008 4 d^{-1} ,五沟营—塔桥乡河段

实验室测算 k_{COD} 为 0.139 6 d^{-1} 。由表 2 可知,各断面 $k_{\text{NH}_3\text{-N}}$ 为 0.081 0~0.095 8 d^{-1} ,五沟营 $k_{\text{NH}_3\text{-N}}$ 实验室测算值大于塔桥乡 $k_{\text{NH}_3\text{-N}}$,且 2 个断面的降解系数相差较小,差值仅为 0.000 4 d^{-1} ,五沟营—塔桥乡河段实验室测算 $k_{\text{NH}_3\text{-N}}$ 为 0.086 9 d^{-1} 。由表 3 可知,各断面 k_{TP} 为 0.120 4~0.127 3 d^{-1} ,塔桥乡 k_{TP} 略小于五沟营 k_{TP} ,2 个断面的降解系数相差较小,为 0.000 7 d^{-1} ,洪河五沟营—塔桥乡河段实验室测算 k_{TP} 为 0.123 5 d^{-1} 。

根据有关文献,我国河流 COD 降解系数为 0.009~0.470 d^{-1} ,我国河流氨氮降解系数为 0.105~0.350 d^{-1} [7-8],室内测定结果表明,驻马店洪河各取样断面的 COD 和氨氮降解系数均处在较低水平,可见河流水体污染降解能力较差,应严格控制整个流域的污染物入河量,降低污染风险。

表 1 COD 降解系数测算

Table 1 Calculation of COD degradation coefficient

断面 Section	试验次数 Test number	拟合方程 Fitting equation	决定系数 Determination coefficient (R^2)	降解系数 Degradation coefficient (k)	断面均值 Section mean	河段均值 Reach mean
五沟营 Wugouying	1	$y=0.1477x+0.0076$	0.9902	0.1477	0.1354	0.1396
	2	$y=0.1282x+0.0257$	0.9868	0.1282		
	3	$y=0.1375x+0.1017$	0.9689	0.1375		
	4	$y=0.1281x+0.1447$	0.9853	0.1281		
塔桥乡 Taqiao Township	1	$y=0.1319x+0.0513$	0.9875	0.1319	0.1458	
	2	$y=0.1487x+0.122$	0.9847	0.1487		
	3	$y=0.1422x+0.146$	0.9904	0.1422		
	4	$y=0.1524x+0.1437$	0.9938	0.1524		

表 2 氨氮降解系数测算

Table 2 Calculation of ammonia nitrogen degradation coefficient

断面 Section	试验次数 Test number	拟合方程 Fitting equation	决定系数 Determination coefficient (R^2)	降解系数 Degradation coefficient (k)	断面均值 Section mean	河段均值 Reach mean
五沟营 Wugouying	1	$y=0.0958x-0.0293$	0.9920	0.0958	0.0871	0.0869
	2	$y=0.0851x-0.0180$	0.9732	0.0851		
	3	$y=0.0818x+0.0160$	0.9786	0.0818		
	4	$y=0.0857x+0.0063$	0.9842	0.0857		
塔桥乡 Taqiao Township	1	$y=0.0901x-0.0050$	0.9956	0.0901	0.0867	
	2	$y=0.0885x-0.0167$	0.9877	0.0885		
	3	$y=0.0872x-0.0208$	0.9837	0.0872		
	4	$y=0.081x-0.0027$	0.9852	0.0810		

表 3 总磷降解系数测算

Table 3 Calculation of total phosphorus degradation coefficient

断面 Section	试验次数 Test number	拟合方程 Fitting equation	决定系数 Determination coefficient (R^2)	降解系数 Degradation coefficient (k)	断面均值 Section mean	河段均值 Reach mean
五沟营 Wugouying	1	$y=0.1273x-0.0599$	0.9924	0.1273	0.1239	0.1235
	2	$y=0.1204x-0.0586$	0.9824	0.1204		
	3	$y=0.1265x-0.0431$	0.9834	0.1265		
	4	$y=0.1213x-0.0410$	0.9707	0.1213		
塔桥乡 Taqiao Township	1	$y=0.1242x-0.0428$	0.9910	0.1242	0.1232	
	2	$y=0.1235x-0.0559$	0.9843	0.1235		
	3	$y=0.1234x-0.0534$	0.9806	0.1234		
	4	$y=0.1216x-0.0437$	0.9649	0.1216		

2.2 室内试验与现场试验模拟结果对比 现场监测试验的污染物降解系数是根据公式 $3^{[1,2,9]}$ 计算而得:

$$k = 86.4(\ln C_1 - \ln C_2)U/L \quad (3)$$

式中, C_1 、 C_2 分别为河段上下断面的污染物浓度(mg/L); U 为河段平均流速; L 为河段上下断面间距(m)。

河流监测河段降解系数现场模拟与实验室模拟的结果对比如表4所示。COD、氨氮和总磷降解系数的实验室模拟结果都小于现场实测值,且相对偏差均在15%以内,说明室内模拟试验测算得到的降解系数是可靠的。相关研究表明,实验室模拟所得污染物降解系数的值一般小于现场监测的值 $^{[3,5,7,10]}$ 。这主要是由于实验室的环境与天然水环境存在较大差距。天然水环境是一个自然的开放系统,污染物的降解系数除了受水的流速、流量、pH和水温等自身因素影响外,还因光照、酸碱度、藻类、微生物、化学物质等因素的影响而改变,更利于污染物的降解。

表4 五沟营—塔桥乡河流监测河段降解系数现场模拟与实验室模拟结果对比

Table 4 Comparison of field simulation and laboratory simulation results of degradation Coefficient of River Monitoring Section in Wugouying-Taiao Township

类型 Type	k_{COD}	$k_{\text{NH}_3\text{-N}}$	k_{TP}
现场模拟 Live simulation	0.16	0.10	0.14
试验模拟 Test simulation	0.139 6	0.086 9	0.123 5
相对偏差 Relative deviation/%	12.75	13.10	11.79

3 结论与讨论

(1)该研究通过开展降解系数室内测定试验,通过室内试验,利用一维水质模型测算得到淮河支流驻马店洪河五沟营—

塔桥乡河段降解系数的实验室结果:五沟营—塔桥乡河段的 k_{COD} 为0.139 6 d^{-1} 、 $k_{\text{NH}_3\text{-N}}$ 为0.086 9 d^{-1} 、 k_{TP} 为0.123 5 d^{-1} 。

(2)与国内类似研究结果相比,淮河支流驻马店洪河河段水体的COD和氨氮降解系数处在平均水平之下,可见此流域水体对COD和氨氮的降解能力相对较弱,表现为环境承载力下降的趋势,因此应严格控制整个流域的COD和氨氮的排放总量。

(3)将现场模拟法测算得到的污染物降解系数与该研究中实验室测算结果进行对比可知,COD、氨氮和总磷降解系数的相对偏差分别为12.75%、13.10%和11.79%,均较为接近;现场模拟值均高于室内测算值,说明自然环境更有利于污染物的降解。

参考文献

- [1] 夏青. 流域水污染物总量控制[M]. 北京:中国环境科学出版社,1996.
- [2] 李云生. 水环境容量计算方法[EB/OL]. (2004-05)[2019-04-05]. <http://www.doc88.com/p-9552797063188.html>.
- [3] 蔡金波, 济济明. 河流中有机物降解系数的室内模拟实验研究[J]. 山东科学, 1997, 10(2): 50-55.
- [4] 祖波, 周领, 李国权, 等. 三峡库区重庆段某排污口下游污染物降解研究[J]. 长江流域资源与环境, 2017, 26(1): 134-141.
- [5] 陈晓燕, 何秉宇, 刘江, 等. 融冻期艾里克湖有机污染物降解系数测算与分析[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2018, 35(1): 80-85.
- [6] HWANG H M, HODSON R E, LEE R F. Degradation of aniline and chloroanilines by sunlight and microbes in estuarine water[J]. Water research, 1987, 21(3): 309-316.
- [7] 朱晓娟, 沈万斌, 高凯, 等. 吉林省松花江干流氨氮综合衰减系数分段研究[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(10): 2758-2761, 2773.
- [8] 王蓉, 黄寅寅, 吴玮. 典型城市河道氨、磷自净能力影响因素[J]. 湖泊科学, 2016, 28(1): 105-113.
- [9] 张亚丽, 申剑, 史淑娟, 等. 淮河支流污染物综合降解系数动态测算[J]. 中国环境监测, 2015, 31(2): 64-67.
- [10] WRIGHT R M, MCDONNELL A J. In-stream deoxygenation rate prediction[J]. Journal of the environmental engineering division, 1979, 105(4): 323-333.
- [1] 植物学报, 1993, 35(1): 57-61.
- [9] 黄秀勇. 东南沿海沙地2种人工林营养元素生物循环[J]. 西北林学院学报, 2015, 30(2): 84-89, 147.
- [10] HERIKSEN G H, RAMAN D R, WALKER L P, et al. Measurement of net fluxes of ammonium and nitrate at the surface of barley roots using ion-sensitive microelectrodes. II. Patterns of uptake along the root axis and evaluation of the microelectrode flux estimation technique[J]. Plant Physiology, 1992, 99(2): 734-747.
- [11] REIDENBACH G, HORST W J. Nitrate-uptake capacity of different root zones of *Zea mays*(L.) in vitro and in situ[J]. Plant soil, 1997, 196(2): 295-300.
- [12] GESSLER A, SCHNEIDER S, VON SENGBUSCH D, et al. Field and laboratory experiments on net uptake of nitrate and ammonium by the roots of spruce (*Picea abies*) and beech (*Fagus sylvatica*) trees[J]. New Phytol, 1998, 138(2): 275-285.
- [13] CEDERGREEN, MADSEN T V. Nitrogen uptake by the floating macrophyte *Lemna minor*[J]. New Phytol, 2002, 155: 285-292.
- [14] 赵桂瑜, 杨永兴, 杨长明. 人工湿地污水处理系统脱氮机理研究进展[J]. 四川环境, 2005, 24(5): 64-67.
- [15] 熊飞, 李文朝, 潘继征, 等. 人工湿地脱氮除磷的效果与机理研究进展[J]. 湿地科学, 2005, 3(3): 228-234.
- [16] TANG W Z, ZHANG W Q, ZHAO Y, et al. Nitrogen removal from polluted river water in a novel ditch-wetland-pond system[J]. Ecological engineering, 2013, 60(11): 135-139.

(上接第75页)

草。综上所述,不同水生植物在没有底质的情况下,从水体中吸收氮磷营养盐具有差异。

参考文献

- [1] SMITH V H, SCHINDLER D W. Eutrophication science: Where do we go from here? [J]. Trends Ecol Evol, 2009, 24(4): 201-207.
- [2] YANG L K, PENG S, ZHAO X H, et al. Development of a two-dimensional eutrophication model in an urban lake (China) and the application of uncertainty analysis[J]. Ecol Modell, 2017, 345: 63-74.
- [3] 金相灿, 胡小贞. 湖泊流域清水产流机制修复方法及其修复策略[J]. 中国环境科学, 2010, 30(3): 374-379.
- [4] RAST W, THORNTON J A. Trends in eutrophication research and control [J]. Hydrol Process, 1996, 10: 295-313.
- [5] YAN Z B, HAN W X, PEÑUELAS J, et al. Phosphorus accumulates faster than nitrogen globally in freshwater ecosystems under anthropogenic impacts[J]. Ecol Lett, 2016, 19(10): 1237-1246.
- [6] CHAFFIN J D, BRIDGEMAN T B, BADE D L, et al. Summer phytoplankton nutrient limitation in Maumee Bay of Lake Erie during high-flow and low-flow years[J]. J Great Lakes Res, 2014, 40(3): 524-531.
- [7] 刘存歧, 李昂, 李博, 等. 白洋淀湿地芦苇生物量及氮、磷储量动态特征[J]. 环境科学学报, 2012, 32(6): 1503-1511.
- [8] 董教望, 叶和春, 吴新, 等. 新疆紫草细胞悬浮培养和发酵培养的研究