离子交换树脂球在水质监测中的应用

王京文[1]，孙吉林[1]，沈建国[2]，李 丹[1]，徐丹亭[3]，张奇春[3]

（1.杭州市植保土肥总站，浙江 杭州 310020；2.杭州市余杭区农业生态与植物保护管理总站，浙江 杭州 311100；3.浙江大学 环境与资源学院，浙江 杭州 310058）

摘 要：传统的水质监测是以污染物质在水中的瞬时浓度来反映水质状况，耗时耗力。通过离子交换树脂球对西湖龙泓涧溪流中离子的持续吸附试验研究了树脂球在水质监测中的应用。结果表明，再生树脂球阴离子（NO_3^-—N，PO_4^{3-}—P）的回收率最小值为 95.91%，而且在不同处理下其回收率的差异性不显著（$p=0.105>0.05$）；阳离子（NH_4^+）在低浓度时回收率超过 100%，高浓度时约为 90%，说明再生树脂球可用于水体中离子的吸附。各种离子的树脂球累积吸附量（RAQ）与流量呈显著正相关（$R^2=0.59$，0.47，0.50，$p<0.05$），且 NO_3^-—N 的 RAQ 和离子浓度与水体流量之积呈显著正相关（$R^2=0.46$，$p<0.05$），初步表明树脂球可以用于水体中氮和磷尤其是 NO_3^-—N 的监测。

关键词：水质；离子交换树脂球；氨氮；硝氮；磷

文献标识码：B **文章编号**：1000-288X(2014)03-0150-04 **中图分类号**：X832

DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2014.03.029

Ion-exchange Resin Capsule as Applied to Monitoring of Water Quality

WANG Jing-wen[1], SUN Ji-lin[1], SHEN Jian-guo[2], LI Dan[1], XU Dan-ting[3], ZHANG Qi-chun[3]

(1. *Hangzhou Station of Soil Fertilizer and Plant Protection, Hangzhou, Zhejiang* 310020, *China*; 2. *Yuhang Master Station of Agro-ecology and Plant Protection, Hangzhou, Zhejiang* 311100, *China*; 3. *College of Environment and Resources, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang* 310058, *China*)

Abstract: Traditional monitoring on water quality is mainly carried according to the instantaneous concentration of pollutants in river, which is time consuming and labor cost. A method based on reuse of ion-exchange resin capsules was evaluated for continuously adsorbing ions in the Longhongjian stream discharged into the West Lake of Hangzhou City. Results showed that the recovery rates of reuse-resin capsule were greater than 95.91% for both NO_3^- and PO_4^{3-}, but the differences among treatments were not significant. The recovery rate of reuse-resin capsule for NH_4^+ was greater than 100% in low concentration and 90% in high concentration. Significant correlations existed between resin capsule cumulative adsorption (RAQ) value and flow in all kinds of ions ($R^2=0.59$, 0.47 and 0.50, respectively, $p<0.05$). Moreover, there was a significant positive correlation ($R^2=0.46$, $p<0.05$) between RAQ of NO_3^-—N and concentration of NO_3^-—N and water flow, indicating that resin capsules can be used in water monitoring of nitrogen and phosphorus, especially NO_3^-—N.

Keywords: water quality; ion-exchange resin capsule; ammonia nitrogen; nitrate nitrogen; phosphorus

中国是一个多湖泊的国家，面积在 1 km^2 以上的湖泊，全国共有 2 300 个，湖泊总面积约为 71 787 km^2，约占全国总面积的 0.8%[1]。随着现代经济的迅速发展，农业技术的进步，城镇的排污量和人口不断增加，使污染湖泊水体的因素日益增多，大量的营养物质（如氮、磷等）不断流入湖泊，使许多湖泊水体受到污染，湖泊富营养化日趋严重[2]。5 大湖泊中太湖、巢湖已进入富营养化状态，水体总氮、总磷指标等级已达劣Ⅴ类，城市湖泊如杭州西湖、武汉东湖同样也存在严重的富营养化问题[3-6]。目前国内进行的水质监测是以单纯地对监测水体取瞬时水样作水质分析，通过污染物质在水中的瞬时浓度来反映水质状况来进行水质评价为主[7]。然而取 1 次水样所测定的结果，只能反映瞬时水质状况，水体中污染物质浓度是随流量变化而变化的。因此，瞬时的污染物浓度值没有相应的流量不能说明问题，不具有某一水期的代表性。对于这个问题目前一般采用多次在任意时间和地点取水样作水质分析[8]，而这种方法会消耗大量的人力物力，

收稿日期：2013-06-07 修回日期：2013-06-29

资助项目：2010 年杭州市财政项目“龙泓涧茶园肥药施用对周围环境影响评估”

作者简介：王京文（1974—），女（汉族），山东省淄博市人，硕士，高级农艺师，主要从事土壤质量及水体研究。E-mail：wjingwen@hz.cn。

通信作者：张奇春（1977—），女（汉族），浙江省诸暨县人，博士副教授，主要从事土壤化学与环境方面的研究。E-mail：qczhang@zju.edu.cn。

而且随着次数的增加工作量也会大量增加,这就需要一种能够具有持续吸附水体离子的方法。

离子交换树脂球是美国蒙大拿州立大学的 Skogley 等[9]经过多年研究而成的,是一种阴阳离子混合型树脂丸球,已成功应用在土壤养分生物有效性测定上[10-11]。Yang[12]和 Skogley 等[9]的研究表明,树脂球能够长期放置在土壤介质中并能够持续吸附其周围介质中所有类型的离子。土壤是一个十分复杂的体系,离子交换树脂球在土壤中的成功应用为在水体中离子的监测提供了可能性。本试验首次探索离子交换树脂球在水质监测中的应用。把离子交换树脂球放置于特制尼龙网袋中进行溪流水质监测,通过树脂球的持续吸附研究树脂球离子吸附值与传统方法测定水体离子浓度存在的联系以及其存在的影响因素,初步探究树脂球在自然水体水质监测中的应用,以期为水质定量监测提供依据。

1　材料与方法

1.1　研究区概况

杭州市位于浙江省东北部,杭嘉湖平原南端,钱塘江以北,属亚热带季风气候区。年平均降雨量 1 550 mm,降雨量分布极不均匀,主要集中在 5—8 月,其中 6—12 月降雨量为 1 333 mm,年平均气温 15.3～16.2 ℃。杭州西湖位于浙江省杭州市西部,金沙涧、龙泓涧和茅家埠等 3 条溪流组成了西湖的补水溪流。流域周围主要以茶园为主带有一些林地,其中茶园面积约 34.9 hm^2。试验区内排污设施齐全,但降雨量较大时发现有污水外溢现象,而且现场可见农户有直接将生活污水倒入地面等情况。农户茶园施肥每年分 2 次:第 1 次有机肥于每年的 10—11 月进行开沟施入,有机肥为菜饼,施用量为 7 500 kg/hm^2;第 2 次复合肥于每年的 4—5 月下旬进行撒施,复合肥的氮磷钾(N—P_2O_5—K_2O)含量为 15%—15%—15%,但施肥量差别比较大,在 499.5～1 725 kg/hm^2。研究区土壤基本理化性质为 pH 值 5.44,有机质 22.6 g/kg,全氮 0.9 g/kg,速效磷 31.37 mg/kg,速效钾 78.59 mg/kg,CEC 14 cmol/kg。土壤属于粉砂土,因此茶园土壤有造成水土养分流失引发周围水域的水体富营养化的可能性。

1.2　试验设计

试验所采用的树脂球是从美国进口的“通用佳”(UNIBEST)。“通用佳”树脂球由 1∶1 的强酸(H)型和强碱(OH)型交换性树脂小球(Amberlite IRN—150; Rohm and Haas Co., Philadephia, PA)混合,置于具有一定刚性的多孔聚酯网中,树脂的总面积为 11.4 cm^2。树脂球所含有的树脂阳离子交换容量为 1.2 mmol,阴离子交换容量为 1 mmol。树脂球对离子的吸附量(RAQ)用 1 cm^2 的树脂表面吸附的 μmol 数来表示。

对废弃的离子交换树脂球进行再生处理后循环利用。首先,将废弃的离子交换树脂球以搅拌的方式浸泡于浓度为 1.0 mol/L 的碳酸氢钠($NaHCO_3$)溶液中 2 h,取出后再以搅拌的方式浸泡于浓度为 0.1 mol/L的 $NaHCO_3$ 溶液中 2 h,接着用去离子水冲洗 1～2 遍,以洗去多余的 $NaHCO_3$,最后浸泡于去离子水中,得再生树脂球(待用)。再生树脂球回收率验证设计:配置不同氮磷浓度的混合液见表 1,将 100 ml 上述配置好的混合液加到 250 ml 的三角瓶中,每个三角瓶中放入 2 颗树脂球,三角瓶口用保鲜膜包扎以防杂物的进入与溶液中损失。将三角瓶在 250 r/min,25 ℃下振荡 0.5 h。每个处理 3 个重复,同时做空白(用蒸馏水代替所配置的溶液其他操作一样)。振荡结束后取出树脂球并收集残留液。

表 1　树脂球回收率验证中各处理的设计浓度　mg/L

处理	NH_4—N	NO_3^-—N	PO_4^{3-}—P
Ⅰ	0.5	10	0.25
Ⅱ	1.0	20	0.50
Ⅲ	1.5	20	1.00
Ⅳ	2.0	25	2.00
Ⅴ	0.2	8	0.40
Ⅵ	100.0	0	0

选取西湖的补水溪流龙泓涧作为试验点,设计特制尼龙网袋用于放置 5 粒离子交换树脂球,将网袋通过木杆或绳子固定在水中。2010 年 9 月 13 日至 2010 年 11 月 17 日,分别将网袋固定在西湖龙泓涧溪流源头、上游、中游、下游 4 个点,每隔10 d取下网袋中 5 粒树脂球,换上一批新处理树脂球,同时测定溪流流量,并采集水样带回实验室分析氮磷浓度,收集的树脂球带回实验室后立即进行处理。

1.3　树脂球的处理及分析方法

取回的树脂球先用去离子水洗净,加入 30 ml,2 mol/L HCl,振荡 0.5 h,洗脱树脂球吸附的离子,共洗 2 次,以保证把树脂球吸附的离子解吸出来,收集洗脱液;所有样品的氨氮用靛酚蓝比色法测定,磷用钼锑抗比色法测定,硝氮用紫外分光光度法测定[13]。

2　结果与分析

2.1　再生离子交换树脂球的回收率分析

从图 1 可以看出,各处理中再生离子交换树脂球

NO_3^-—N 的回收率>95.91%，PO_4^{3-}—P 的回收率>97%，经统计分析表明各处理间树脂球对 NO_3^-—N 的回收率的差异性和对 PO_4^{3-}—P 回收率的差异性均不显著($p>0.05$)，说明再生离子交换树脂球对于阴离子具有较高的回收率，同时具有较宽的适用范围。而对于阳离子氨根离子(NH_4^+)其回收率在不同的浓度下具有较大的差异，在浓度较低时其回收率超过100%，浓度较高时约为 90%。试验所得的数据是通过减去空白值所得到的最终值。对照处理(空白)树脂球解析的 NH_4^+—N，NO_3^-—N 和 PO_4^{3-}—P 含量分别为 28.85±6.48，66.71±1.47 和 1.47±0.20 μg，分别是试验最大值的 0.29%，2.67%和 0.74%，以及最小值的 144%，8.33%和6.67%。已有研究也表明离子交换树脂对 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 等这些阴离子的回收率在 90% 以上，而阳离子 NH_4^+ 的回收率约为 80%[14-16]。由于树脂回收所吸附的离子方法对于实验结果有较大的影响[17]，阳离子(NH_4^+)的回收率的差异性应该是由不同的提取方法所造成。因此可以从以下两个方面来减小树脂球残留离子对试验结果的误差：再生时可以增加再生处理的次数与时间以求减小空白的绝对值；增加空白的重复数使其平均值尽可能接近真实平均值。

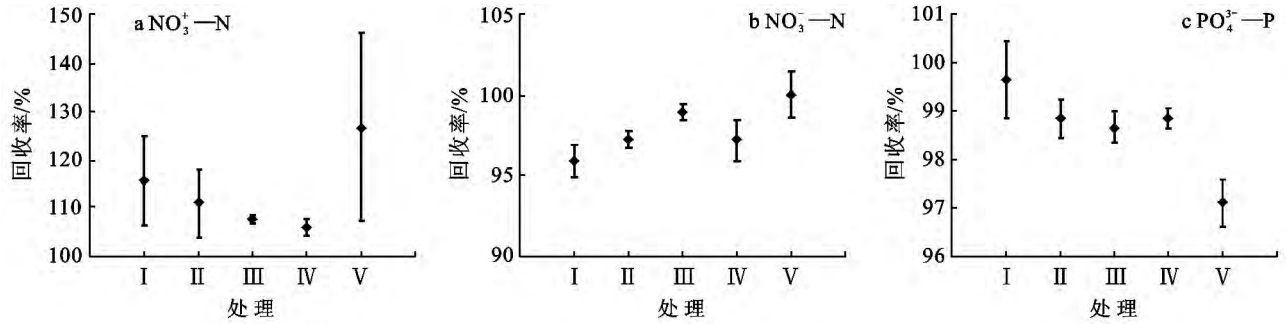


图 1 再生离子交换树脂球 NH_4^+—N，NO_3^-—N 和 PO_4^{3-}—P 的回收率

2.2 龙泓涧溪流中氮磷营养盐浓度的动态变化

从图 2 可见，龙泓涧溪流中氨氮平均浓度为 0.25 mg/L，根据《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002，表 2)，属于Ⅰ，Ⅱ和Ⅲ类分别占 1/4，1/2 和1/4；硝态氮平均含量为 7.79 mg/L，其中 78.6 %达到Ⅰ类水质标准；总磷的平均浓度为 0.04 mg/L，总体上说是属于Ⅰ和Ⅱ类。总体来看，试验期间各指标在中游和下游采样点的离子浓度要大于源头和上游两个点，龙泓涧溪流下游周边分布着大面积的茶园，因此上下游营养盐浓度的差异有可能是茶园施肥所造成的。如果按照总氮等于氨氮和硝氮之和来计算，可以看出龙泓涧溪流水体中的总氮平均含量大于 8 mg/L，远超过Ⅴ类水的限制值(≤2.0 mg/L)。已有的研究表明，西湖水体中总氮平均含量为 3 mg/L，总磷的平均含量为 0.1～0.25 mg/L[18-20]。可见，从总氮的浓度来看，龙泓涧溪流对西湖水质存在影响。

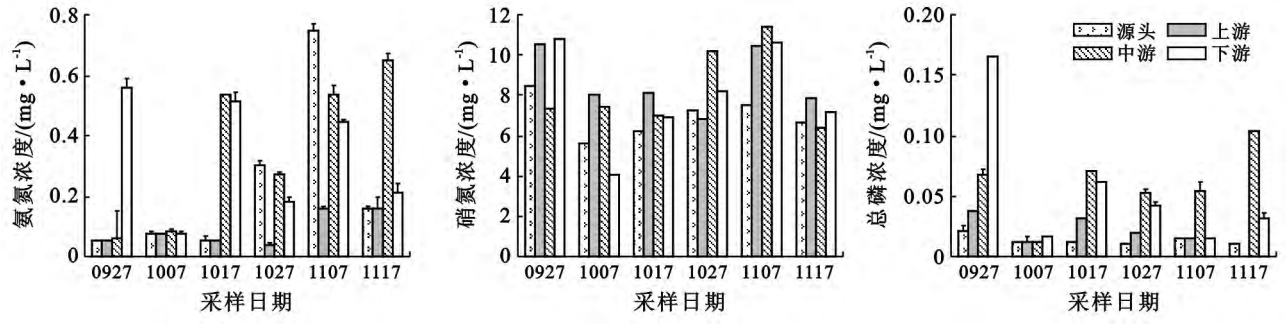


图 2 龙泓涧溪流中各种离子(NO_3^-—N，NH_4^+—N，PO_4^{3-}—P)的浓度变化

表 2 地表水环境质量基本项目标准限值 mg/L

项 目	Ⅰ类	Ⅱ类	Ⅲ类	Ⅳ类	Ⅴ类
氨氮(NH_4—N)	0.15	0.5	1.0	1.5	2.0
硝酸盐(以 N 计)	10 以下	10	20	20	25
总氮(湖、库，以 N 计)	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
总磷(以 P 计)	0.02(湖、库 0.01)	0.1(湖、库 0.025)	0.2(湖、库 0.05)	0.3(湖、库 0.1)	0.1(湖、库 0.2)

2.3　树脂球吸附溪流氮磷营养盐的动态变化

如图 3 所示，试验期间树脂球对水体中的 NO_3^-—N，NH_4^+—N 和 PO_4^{3-}—P 的吸附量(RAQ)分别为 0.28，24.76 和 0.93 μmol/cm²，硝氮的吸附量明显高于铵氮和磷吸附量，这与水体实际测得的营养盐浓度变化趋势一致。进一步的相关分析表明(表 3)，RAQ—氨氮、RAQ—硝氮和 RAQ—磷分别与当时水体流量呈显著的正相关($R^2=0.59, 0.47, 0.50$)；而且 RAQ—硝氮和当时水体流量与硝氮浓度之积呈显著正相关($R^2=0.46$)，但氨氮和磷未与流量浓度之积表现出相关性，可见本试验中水体流量是影响 RAQ 大小的重要因素，而水体中离子浓度是 RAQ 的影响因子但不是决定因子。

树脂球的吸附过程是一种离子交换过程，只有在与水体中离子接触时才会发生吸附的效果，流量的大小决定了树脂球表面离子更换的快慢，从而决定 RAQ 的大小。离子浓度大小也能决定 RAQ 的大小，但是由于水体中离子种类繁多，且树脂球对离子的吸附有一定的先后顺序。

因此当水体中离子浓度不高时会影响离子交换树脂求对其的吸附。表 3 中的水体离子浓度是由放入、取出网袋时采集水样分析而得，然而这两个瞬时的离子平均浓度并不是这个时间段(10 d)的离子平均浓度。理论上 RAQ 与水体离子浓度应该存在着显著的正相关性，但受到其他多种因素的影响，因此，有待进一步对树脂球在水质离子吸附的研究。

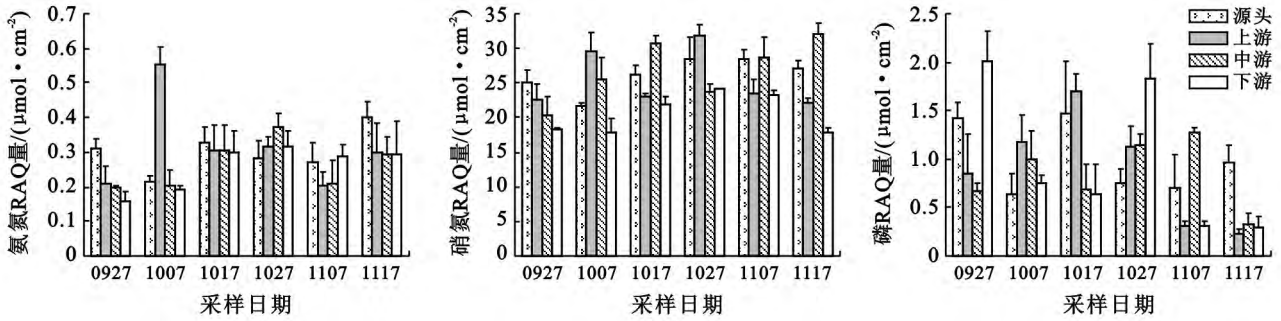


图 3　龙泓涧溪流水样中各种离子(NO_3^-—N，NH_4^+—N，PO_4^{3-}—P)RAQ 变化情况

表 3　RAQ 与流量、浓度之间的相关关系　　μmol/cm²

项目	RAQ—氨氮	RAQ—硝氮	RAQ—磷
流量/(cm·s⁻¹)	0.59*	0.47*	0.50*
浓度/(mg·L⁻¹)	0.28ns	0.45*	−0.16ns
流量×浓度	0.17ns	0.46*	0.09ns

注：* 表示达到显著相关性；ns 表示没有达到显著相关性。

3　结论

(1) 再生树脂球对 NO_3^-—N 的回收率＞95.91%，PO_4^{3-}—P 的回收率＞97%，具有良好的回收率，而且对离子浓度适用范围较宽；低浓度时，对 NH_4^+—N 的回收率＞100%，具有良好的回收率，溪流水体中氨氮浓度不高，因此可用再生树脂球来吸附。

(2) 根据《地表水环境质量标准》，西湖龙鸿涧水体中的总氮含量约为 8 mg/L，远超过Ⅴ类水的限制值(≤2.0 mg/L)，说明溪流水质总氮超标，对西湖水质有一定的影响。

(3) RAQ 与离子浓度相一致，表现为高浓度的离子 RAQ 大，低浓度的离子 RAQ 小，但这两者并不是成绝对关系。水体营养盐的 RAQ 与水体流量存在显著正相关($R^2=0.59, 0.47, 0.50$)，且 NO_3^-—N 的 RAQ 和浓度与流量之积成显著正相关($R^2=0.46$)，表明树脂球可以用于水质氮和磷尤其是 NO_3^-—N 的监测工作。

[参 考 文 献]

[1] 刘连成. 中国湖泊富营养化的现状分析[J]. 灾害学，1997，12(3)：61-65.

[2] 袁旭音. 中国湖泊污染状况的基本评价[J]. 火山地质与矿产，2000，21(2)：128-136.

[3] 阎伍玖，鲍祥. 巢湖流域农业活动与面源污染的初步研究[J]. 水土保持学报，2001，15(4)：129-132.

[4] 夏立忠，杨林章. 太湖流域面源污染研究与控制[J]. 长江流域资源与环境，2003，12(1)：45-49.

[5] 吴洁，虞左明. 西湖浮游植物的演替及富营养化治理措施的生态效应[J]. 中国环境科学，2001，21(6)：540-544.

[6] 甘义群，郭永龙. 武汉东湖富营养化现状分析及治理对策[J]. 长江流域资源与环境，2004，13(3)：277-281.

[7] 方子云. 水资源保护工作手册[M]. 南京：河海大学出版社，1988：375-390.

[8] 侯宇光，黄川友，胡昕. 对现行水质监测与水质评价的质疑和探讨[J]. 水科学进展，1993，4(1)：69-73.

[9] Skogley E O, Georgitis S J, Schoff B E. The phytoavailability soil test-PST [J]. Commun. Soil Sci. Plan., 1990, 21(6): 1229-1243.

(下转第 184 页)

2004 年的数据，再推算出下一年数据。由此得到的 5 a模拟数据与原始数据对比(见表 2)。

表 2 改进灰色模型与改进灰色马尔科夫模拟法模拟结果比较

年份	实际年降雨量/mm	滑动无偏灰色模型		滑动无偏灰色马尔科夫模型	
		模拟值/mm	相对误差	模拟值/mm	相对误差
2004	386.2	454.108	0.175 8	450.3	0.165 98
2005	453.7	451.980	0.003 8	455.5	0.003 97
2006	601.3	449.862	0.251 9	460.1	0.234 82
2007	564.1	447.753	0.206 3	506.1	0.102 91
2008	525.9	445.655	0.152 5	511.1	0.028 14

3 结 论

通过对滑动无偏灰色模型进行马尔科夫修正，提高了模型模拟数据的精确程度。当历年径流量发生非线性波动时，改进灰色马尔科夫模型精度提升更为明显，这也体现了对灰色模型进行马尔科夫修正的必要性。但是从模拟结果来看，部分年份的模拟精度仍然不高，另外两种改进灰色模拟方法模拟精度提高有限，个别年份精度甚至低于传统模型。在灰色马尔科夫模型的建立过程中，使用等维新信息的方法，原始数据实时更新，从而提高了模型的精度。马尔科夫模型的分区的是决定的模型模拟效果好坏的关键，理论上分区越详细越好，但是实际操作发现，过于密集的分区会导致模拟新数据区间不易选择，从而增大了误差，因此，区间的合理划分与判断是今后值得关注与改进的一个方向。

[参 考 文 献]

[1] 张鑫，任永泰，王福林，等. 基于改进灰色马尔科夫模型的年降雨量预测[J]. 数学的实践与认识，2011，41(11)：51-57.

[2] 陈钊，徐阿猛. 基于灰色马尔科夫模型的钻孔瓦斯流量预测[J]. 中国安全科学学报，2012，22(3)：79-85.

[3] 景亚平，张鑫，罗艳. 基于灰色神经网络与马尔科夫链的城市需水量组合预测[J]. 西北农林科技大学学报，2011，39(7)：229-234.

[4] 张国帅. 基于累积法的灰色马尔科夫预测模型及其应用[J]. 知识丛林，2011(8)：157-158.

[5] 高阳，谭阳波. 基于新维无偏灰色马尔科夫预测模型的中长期能源消费预测[J]. 统计与决策，2007(22)：55-57.

[6] 于祥雨. 利用马尔科夫链方法对舟山经济发展的研究及预测[J]. 浙江海洋学院学报，2013，32(1)：75-80.

[7] 王文圣，丁晶，金菊良. 随机水文学[M]. 北京：中国水利水电出版社，2008：10-20.

(上接第 153 页)

[10] Aharoni C, Sparks D L. Kinetics of soil chemical reaction: a theoretical treatment[M]// Sparks D L, Suarez D L. Rates of Soil Chemical Processes. SSSA Spec. Publ. No. 27. Madison W: SSSA, ASA, 1991:1-18.

[11] Doberman A, Langner H, Mutscher H, et al. Nutrient adsorption kinetics of ion exchange resin capsules: A study with soils of international origin[J]. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1994, 25(9/10): 1329-1353.

[12] Yang J E, Skogley E O. Diffusion kinetics of multinutrient accumulation by mixed-bed ion-exchange resins [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1992, 56(2): 408-414.

[13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京：中国农业科技出版社，1999.

[14] Jacques L L, Dale W J, Guy R M. Adsorption and recovery of dissolved organic phosphorus and nitrogen by mixed-bed ion-exchange resin[J]. Soil Sci. Am. J., 2003, 67(3): 889-894.

[15] Samuel M Simkin, David N Lewis, Kathleen C Weathers, et al. Determination of sulfate, nitrate, and chloride in throughfall using ion-exchange resins [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2004, 153(1/4): 343-354.

[16] Jeffrey M K, Matthew J B, Dale W J. Potential canopy interception of nitrogen in the Pacific Northwest, USA[J]. Forest Ecology and Management, 2006, 234(1): 344-354.

[17] Somasiri L L W, Edwards A C. An ion exchange resin method for nutrient exchange of agricultural advisory soil samples [J]. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1992, 23(7/8): 645-657.

[18] 楼威，周佳音，李共国，等. 疏浚后杭州西湖富营养化评价[J]. 中国环境监测，2007，23(1)：63-66.

[19] 毛成责，余雪芳，邵晓阳. 杭州西湖总氮、总磷周年变化与水体富营养化研究[J]. 水生态学杂志，2007，3(4)：1-7.

[20] 张志兵，施心路，杨仙玉，等. 杭州西湖与京杭大运河杭州城区段水质对比研究[J]. 杭州师范大学学报，2011，10(1)：59-63.