

潇河流域水体氮素分布特征及其与溶解氧的关系

阳辉¹, 樊贵盛², 吉晋兰¹

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 水利科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 从潇河流域选取 15 个采样点, 研究了水体中 3 种形态的氮素——氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的分布特征及其与溶解氧的关系。结果表明, 潇河流域水体氮素以亚硝酸盐氮含量最高, 除水源保护区为地表水环境质量标准(GB3838—2002)的 I 类水质, 其余均为 IV 类水质, 与潇河晋中段和白马河寿阳段两岸排放的工业废水及城镇生活污水有关; 在河口交汇处和河道坡度突变处, 水体氮素含量有明显变化; 3 种形态的氮素在不同程度上受水体溶解氧含量影响: 所有采样点的氨氮和亚硝酸盐氮含量随着溶解氧的增大而减少, 受氨氮的影响, 3, 4, 7, 9, 12 号样点的硝酸盐氮含量随溶解氧增大而减少, 其余采样点的硝酸盐氮含量随溶解氧增大而增大; 通过线性回归分析可知, 只有亚硝酸盐氮含量和溶解氧呈显著相关。

关键词: 潇河流域; 氨氮; 硝酸盐氮; 亚硝酸盐氮; 分布特征; 溶解氧

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2014)05-0089-04

中图分类号: X522

DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2014.05.023

Nitrogen Distribution in Water of Xiaohe River Watershed and Its Relationship with Dissolved Oxygen

YANG Hui¹, FAN Gui-sheng², JI Jin-lan¹

(1. School of Environment Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China; 2. School of Water Resource Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: Fifteen sites were selected for water sampling from the Xiaohe River watershed to study the distribution of ammonia, nitrate and nitrite and their relationship with dissolved oxygen. It was found that the contents of $\text{HNO}_2\text{-N}$ at all the sampling sites are relatively high. Except water conservation area with a grade I of surface water quality according to the national standard(GB3838—2002), the rest sites belonged to Grade IV, which was associated with the discharges of both industrial and domestic effluents along the river system of Xiaohe River in Jinzhong section and Baima River in Shouyang section. The contents of water nitrogen have a remarkable change in river interchange and channel slope mutation place. Three nitrogen were affected by the contents of water dissolved oxygen in different degree; the contents of $\text{NH}_3\text{-N}$ and $\text{HNO}_2\text{-N}$ at all the sampling sites reduced with the increase of dissolved oxygen. Influenced by $\text{NH}_3\text{-N}$, the contents of $\text{HNO}_3\text{-N}$ at S_3 , S_4 , S_7 , S_9 and S_{12} Sites were reduced with the increase of dissolved oxygen, the contents of $\text{HNO}_3\text{-N}$ at all the rest sites increased with the increase of dissolved oxygen. The linear regression analysis showed that only the contents of $\text{HNO}_2\text{-N}$ had a significant correlation with dissolved oxygen.

Keywords: Xiaohe River; ammonia nitrogen; nitrate nitrogen; nitrite nitrogen; distribution characteristics; dissolved oxygen

潇河流域干流为潇河, 主要支流包括白马河和木瓜河, 全长 147 km。流域跨度大, 流经山西省太原市和晋中市的 9 个县, 承载着这些县区的农业、工业以及生活用水。河流的污染主要来自工业和生活废水以及农业非点源污染。由于人类活动强度的增大, 农业非点源的污染程度也在不断增加, 越来越多的废

水、污水排入河道, 造成水体污染。其中, 化肥与农药是面污染源的主要组成物质。氮素为潇河流域的主要污染因子之一, 长此以往, 会导致流域内的各个大中型水库出现水体富营养化, 使得鱼虾等水生生物大量死亡从而造成不可挽回的局面。因此, 研究河流水体中氮素的分布特征对于整个流域境内的民生生活

收稿日期: 2013-09-05

修回日期: 2013-09-26

资助项目: 山西省晋中市潇河管理局科技创新项目(01)

作者简介: 阳辉(1988—), 女(汉族), 湖南省常宁市人, 硕士研究生, 研究方向为水土污染物。E-mail: 2274316152@qq.com。

通信作者: 樊贵盛(1955—), 男(汉族), 山西省孝义市人, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤物理、灌排理论与技术方面的研究。E-mail: fan-guis5507@263.net。

和水资源的可持续利用具有重大意义。

目前,研究水体中氮素分布情况和溶解氧含量的文章并不少见^[1-4],然而将二者结合起来的研究却很少。本文主要对潇河流域 3 种形态的氮营养要素进行了采样和检测,重在分析各采样点氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮这 3 种形态氮素的分布特征及其与溶解氧的关系。

1 样品的采集与分析

1.1 样品的采集

水样的采样时间为 2013 年 7 月下旬,为潇河的丰水期,此时水体中的溶解氧含量、微生物群落分布以及氮素含量均处于一个相对稳定的水平,能准确反映整个流域中氮素的分布特征。监测采样点采用 GPS 系统精确定位。考虑到整个流域的水文水质、河道走向和弯道、支流汇流处、陆上污染源的分布以及河道进污口等因素,设置并实施采样点 15 个。潇河共设 9 个采样点,其中, S₁, S₂, S₃, S₄ 分别为位于潇河中下游段的入汾口、潇河大桥底、源涡大坝和西窑镇生活污水排污口, S₅, S₆, S₇, S₈, S₉ 为位于潇河中上游段的西洛镇、芦家庄水文站、猪咀村,白马河和潇河交汇前的松塔水库坝前和库尾。木瓜河共设 2 个采样点,分别为位于其上游处的 S₁₀ 里庄以及下游 S₁₁ 入潇河前处。白马河设采样点 4 个,分别为 S₁₂ (冷泉寺)、S₁₃ (马首乡), S₁₄ (寿阳县印刷厂排污口), S₁₅ (寿阳污水厂出水口)。各采样点均采集表层水进行分析。水样的采集通过 QCC10-2B 专用采水器进行,采样深度为 0.5 m。

采样瓶为 500 ml 的聚乙烯塑料瓶。采样前对新购的采样瓶进行处理:先用洗涤剂浸泡 7 d,用自来水冲洗后再用去离子水洗净,然后置于 100 ml/L 的稀 HCl 溶液中浸泡 7 d,用去离子水洗净,自然风干后拧盖备用。

1.2 分析测定方法

pH 值、电导率、温度和 DO 均用校准过的便携式仪器现场测定。氨氮(NH₃-N)用蒸馏—酸滴定法(GB7478-87)测定,硝酸盐氮(NO₃-N)用酚二磺酸分光光度法(GB7480-87)测定,亚硝酸盐氮(NO₂-N)用 N₁-萘基—乙二胺光度法(GB7493-87)测定。

2 结果与讨论

2.1 潇河流域各采样点水质基本情况

整个流域从下游至上游,从西向东 15 个地表水采样点的基本情况见表 1。从表 1 可以看出,各采样点的 pH 值为 6.55~7.32,由下游到上游河水基本

呈中性偏弱酸性,并且呈酸性水体的区域均为工矿企业和居民生活区。水温为 22.0~28.0℃,由下游到上游的水温呈上升趋势,因采样时间的不同略有差异。电导率为 2.91~13.74 mS/cm,从下游到上游跟水体浑浊程度呈正相关^[5]。

表 1 各采样点水质基本情况

采样点 编号	采样点 名称	水温/ ℃	pH 值	DO/ (mg·L ⁻¹)	电导率/ (mS·cm ⁻¹)
S ₁	入汾口	23.5	6.81	5.32	13.74
S ₂	潇河大桥	25.0	6.91	10.22	4.69
S ₃	源涡大坝	24.0	7.02	9.02	5.22
S ₄	西窑镇	23.5	7.13	5.04	5.69
S ₅	西洛镇	24.7	6.92	8.23	5.57
S ₆	芦家庄	26.5	7.24	3.45	4.92
S ₇	猪咀村	22.0	7.03	13.45	4.34
S ₈	松塔水库坝前	24.0	7.01	12.32	4.22
S ₉	松塔水库库尾	26.1	6.95	12.05	4.95
S ₁₀	木瓜入潇前	26.0	7.08	12.35	3.11
S ₁₁	里庄	25.8	6.98	13.21	2.91
S ₁₂	冷泉寺	25.0	7.03	4.83	4.02
S ₁₃	马首乡	27.5	6.83	3.45	6.86
S ₁₄	寿阳造纸厂	28.0	6.55	3.02	9.25
S ₁₅	寿阳污水厂	28.0	7.32	3.31	8.73

2.2 各采样点氮素分布特征

2.2.1 氨氮 水中的氨氮是指以游离氨(或称非离子氨, NH₃)和离子氨(NH₄⁺)形式存在的氮,二者的组成比例决定于水的 pH 值,对于地表水,要求测定非离子氨^[6]。水中氨氮主要来源于污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物,如焦化、合成氨等工业废水及农田排水等。氨氮含量较高时,对鱼类呈毒害作用,对人体也有不同程度的危害。从图 1 可以看出,各采样点的氨氮含量除少数采样点外,其余采样点水质均低于 II 类水质标准(≤0.5 mg/L),而作为水源保护地的松塔水库库尾未检出,达到 I 类水质标准(≤0.15 mg/L)。从下游到上游,氨氮含量最高值出现在入汾口处。总体看来,氨氮含量在白马河段和潇河中下游段比在木瓜河段和潇河中上游高。这是因为该段集中工矿企业以及化肥农药使用耕地。氨氮含量在白马河马首乡也出现了一个峰值,其原因是此处河道坡度大,河水流速大,河水的走向与一污水排污口的排放方向相对,使污染物在此处堆积。有两方面的原因造成木瓜河段和潇河中上游段氨氮含量低:(1)河道排污口大大减少,即基本无外来污染源。(2)河域幅面广,使污染物得以稀释。因此,河水能够通过自净作用恢复到原来水平^[7]。

2.2.2 硝酸盐氮 水体硝酸盐是各种形态含氮化合物中最稳定的氮化合物,也是含氮有机化合物经无机

化作用最终阶段的产物。亚硝酸盐经氧化可生成硝酸盐;硝酸盐在厌氧环境中,也可受微生物的作用还原为亚硝酸盐。清洁地表水中硝酸盐氮含量较低,受污染水体和一些深层地下水中硝酸盐氮含量较高。正常情况下,只有硝酸盐被还原成亚硝酸盐时,才会有毒性作用。制革、酸洗废水、某些生化处理设施的出水及农田排水中常含有大量的硝酸盐。与地表水环境质量标准(GB3838—2002)的 I 类水质标准($\leq 10 \text{ mg/L}$)相比,整个潇河流域的硝酸盐氮除 S_8 和 S_{10} 小于 1 mg/L ,其余所有的点均在 $1\sim 3 \text{ mg/L}$,这源自于晋中市各县区的环境压力,也与采样季节有关。根据 2012 年 10 月至 2013 年 9 月为期 1 a 的潇河流域水质监测数据显示,潇河流域的硝酸盐氮含量冬季高、夏季低,这是因为冬季为流域的枯水期,河流径流量小,河水对污染物的物理稀释水平达到最低,生物降解能力受温度的影响也处于较低水平。但是,历年对该区域进行的监测表明,硝酸盐氮的含量均很低,不属于重污染指标^[8]。

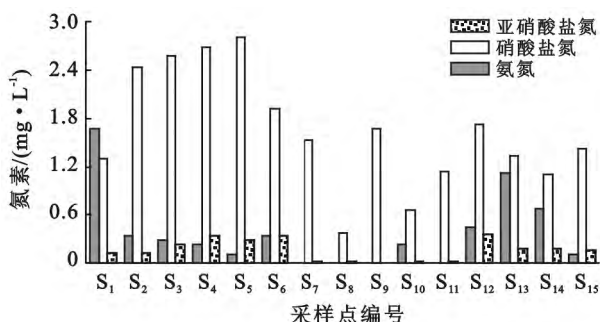


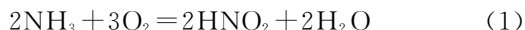
图 1 各采样点 3 种氮素的分布情况

2.2.3 亚硝酸盐氮 亚硝酸盐是氮循环的中间产物,不稳定,在含氧的天然水体中,可被迅速氧化成硝酸盐氮,在缺氧条件下也可被还原为氨。亚硝酸盐进入人体后,可将低铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白,使之失去输氧能力,它还可与仲胺类反应生成具有致癌性的亚硝胺类物质。亚硝酸盐很不稳定,一般天然水中亚硝酸盐氮含量不超过 0.1 mg/L ^[9]。

从图 1 可以看出,亚硝酸盐氮的含量总体较高,除松塔水库附近的 5 个采样点处于较低水平($\leq 0.06 \text{ mg/L}$),为 I 类水质,其余采样点均超 0.15 mg/L ,为 IV 类水质。这主要是因为溶解氧含量的影响,采样点 S_{12} 恰好为河道蜿蜒处,流速缓慢,溶解氧含量低,处于相对厌氧状态,使一部分硝酸盐氮在反硝化细菌等微生物的作用下还原成了亚硝酸盐氮,因此,该采样点的亚硝酸盐氮含量为整个流域的最高水平。

2.2.4 不同形态氮素与水体溶解氧含量的关系 在有氧条件下,氨经亚硝酸细菌和硝酸细菌的作用转化

为硝酸,即硝化作用,该转化过程分 2 步进行:



式(1)由一系列的亚硝化菌起作用;式(2)由一系列的硝化菌起作用。亚硝酸细菌和硝酸菌都是好氧菌,适宜在中性和偏碱性环境中生长。而反硝化作用主要是指藻类及其他微生物将硝酸盐作为氮源,通过硝酸还原酶将硝酸还原成亚硝酸甚至氮气的过程^[10]。氧氛围对硝化与反硝化过程有一定影响,不同形态氮素与水体溶解氧水平的关系见图 2。

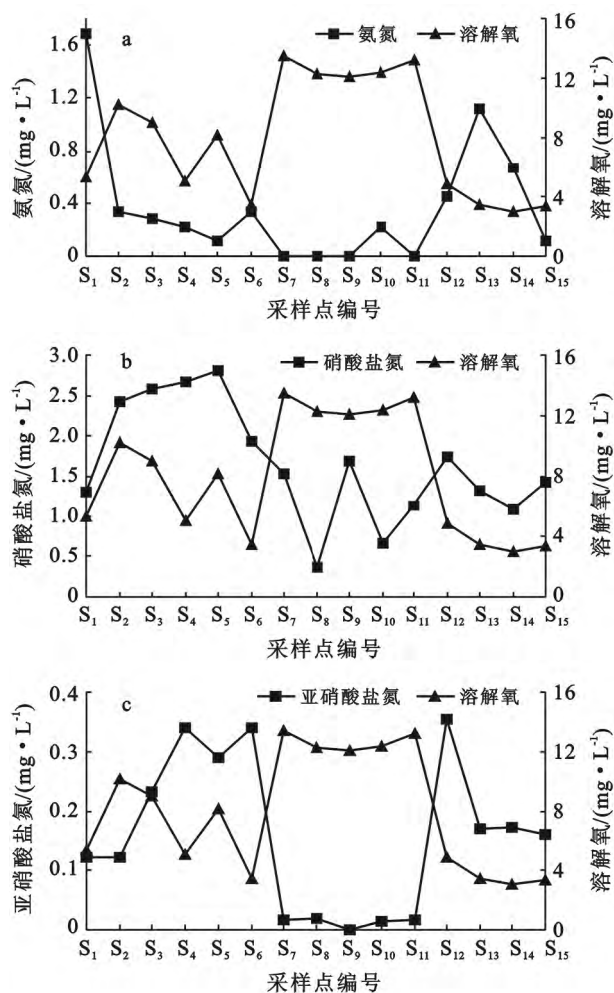


图 2 各采样点氮素含量与溶解氧水平的关系

从图 2a 可以看出,溶解氧则与氨氮呈相反趋势,即在氨氮高而溶解氧低,氨氮低而溶解氧高。从下游到上游,氨氮的含量基本呈下降的趋势,在河口交汇处及河道坡度变化大处突变^[11],出现 4 个峰值,其中采样点 S_1, S_6, S_{10} 分别为潇河汇入汾河处,白马河汇入潇河处,木瓜河汇入潇河处, S_{13} 处河道坡度为 9.49% 。而溶解氧在这些位置出现了 4 个低谷,说明氨氮与溶解氧呈负相关。尤其当溶解氧在 7 号样点处于最高值达到 13.45 mg/L 时,氨氮含量降为最低

值 0。溶解氧在 1 号样点处于较低值 5.32 mg/L 时, 该样点的氨氮含量最高, 达 1.68 mg/L。6 号样点河口交汇处的溶解氧含量降到了最低, 而氨氮含量回升到了 0.34 mg/L。

从图 2b 可以看出, 1, 2, 5, 6, 8, 10, 11, 13, 14, 15 号样点的硝酸盐氮与溶解氧呈正相关, 而 3, 4, 7, 9, 12 号样点却有反常现象。出现反常状况与硝酸盐, 溶解氧和氨氮有关。式(1), (2)表明, 在氨氮含量一定的情况下, 硝酸盐氮的含量随溶解氧含量的升高而升高; 当溶解氧一定时, 硝酸盐氮的含量取决于氨氮的转化率, 而其转化率又取决于亚硝酸细菌和硝酸菌等好氧微生物的作用。从 7, 9 号样点可以看出, 虽然其溶解氧含量很高(溶解氧分别达 13.45 和 12.05 mg/L), 但其硝酸盐氮的含量却不高, 与两样点的氨氮含量低(均为 0)有关。从式(1), (2)还可得知, 硝酸盐氮的含量取决于 O_2 与 NH_3 等物质的含量水平, 当 $n(O_2) : n(NH_3)$ 大于 4 : 2 时, O_2 过量, 转化为亚硝酸盐的量就很低; 当 $n(O_2) : n(NH_3)$ 小于 3 : 2 时, O_2 不足, 甚至不能完成式(1)的转化; 若 $n(O_2) : n(NH_3)$ 介于 3 : 2 和 4 : 2 之间, O_2 的含量足以将式(1)中的氨完全转化, 而不能将生成的 HNO_2 完全转化为 HNO_3 , 产物就为 HNO_2 和 HNO_3 的混合物^[12]。

从图 2c 可以看出, 1—6 号和 12—15 号样点的亚硝酸盐氮维持在较高水平, 其中, 12 号样点亚硝酸盐氮含量为整个流域的最大, 达 0.35 mg/L。原因是这些采样点的 $n(O_2) : n(NH_3)$ 介于 3 : 2 和 4 : 2 之间, 亚硝酸盐氮不能完全被氧化。而 7—11 号样点的 $n(O_2) : n(NH_3)$ 均大于 4 : 2 时, 此时 O_2 过量, 处于好氧环境, 亚硝酸盐氮在好氧硝化细菌的作用下被氧化, 因此亚硝酸盐氮含量很低^[13]。亚硝酸盐氮与溶解氧成一定的相关关系, 在不考虑其他影响因素的条件下, 亚硝酸盐氮与溶解氧呈负相关, 1—15 号样点符合都该规律, 即随着溶解氧的升高呈减少趋势, 随着溶解氧的降低呈上升的趋势。

3 结论

潇河流域水体氮素中氨氮含量不高, 达地表水环境质量标准(GB3838—2002)的 II 类水质, 其中, 作为水源保护区的松塔水库水质为 I 类。流域中下游氨氮高于中上游, 这与中下游两岸排放较多的工业废水和生活污水有关。硝酸盐氮含量未超标, 达地表水环境质量标准(GB3838—2002)的 I 类水质。亚硝酸盐氮含量较高, 除松塔水库附近的水质为 I 类, 流域其余样点处均为 IV 类水质, 这与河水中的溶解氧含量和微生物环境有很大关系。同时, 通过对整个流域的干流

潇河和主要支流白马河、木瓜河的氮素监测发现, 流域主要污染源来自白马河寿阳城区段和潇河晋中城区段。并且, 通常在河口交汇处、水文地质条件河道坡度变化较大处, 水体氮素会有明显变化。同时, 根据水利环保部门不同季节下水质常规检测资料可知, 研究区水体氮素含量呈现出“冬季高, 夏季低”的特点。这主要是因为夏季表层水温升高导致的水体垂直层化作用进一步加剧了底层溶解氧含量的降低。

此外, 通过分析潇河流域水体中氮素与溶解氧的关系可知, 氨氮、亚硝酸盐氮和溶解氧负相关。在氨氮含量一定时, 硝酸盐氮和溶解氧含量呈正相关。通过 SPSS 线性回归分析, 得出氨氮和溶解氧之间的关系式为: $C(NH_3) = -0.0049c(O_2) + 0.3885 (R=0.0500, n=15)$; 硝酸盐氮和溶解氧之间的关系式为: $C(HNO_3) = -0.0367c(O_2) + 1.9366 (R=0.2045, n=15)$; 亚硝酸盐氮和溶解氧之间的关系式为: $C(HNO_2) = -0.0233c(O_2) + 0.3443 (R=0.7299, n=15)$, 即只有亚硝酸盐氮和溶解氧含量具有显著相关性。

[参 考 文 献]

- [1] 熊代群, 杜晓明, 唐文浩, 等. 海河天津段与河口海域水体氮素分布特征及其与溶解氧的关系[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3): 1-4.
- [2] 普惠娟, 张乃明, 杨振兴, 等. 滇池宝象河流域水体氮素特征及影响因素[J]. 水土保持通报, 2009, 29(6): 23-25.
- [3] 邓建才, 陈桥, 翟水晶, 等. 太湖水体中氮、磷空间特征及环境效应[J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3382-3386.
- [4] 廖剑宇, 彭秋志, 郑楚涛, 等. 东江干支流水体氮素的时空变化特征[J]. 资源科学, 2013, 35(3): 505-513.
- [5] 陈利顶, 傅伯杰. 农田生态系统管理与非点源污染控制[J]. 环境科学, 2000, 21(2): 98-100.
- [6] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 164-167.
- [7] 王浩, 唐克旺, 杨爱民, 等. 水生态系统保护与修复理论和实践[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2010: 128-132.
- [8] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [9] 杨丽娜, 李正炎, 张学庆. 大辽河近入海河段水体溶解氧分布特征及低氧成因的初步分析[J]. 环境科学, 2011, 32(1): 51-57.
- [10] 周群英, 王士芬. 环境工程微生物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [11] 王锦旗, 王国祥. 溢流堰坡度对水体溶解氧及污染物浓度的影响[J]. 中国给水排水, 2006, 22(21): 53-56.
- [12] 张军毅, 黄君, 严飞, 等. 梅梁湖水体溶解氧特征及其与 pH 的关系分析[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2009, 48(5): 623-627.
- [13] 陈永灿, 付健, 刘昭伟, 等. 三峡大坝下游溶解氧变化特性及影响因素分析[J]. 水科学进展, 2009, 20(4): 526-530.