

- 57, 876 (1935).
- [9] Oakwood, T. S. and Miller, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1849 (1950).
- [10] Halász, I. and Wegner, E. E., *Nature*, **189**, 570 (1961).

- [11] J. H. de Boer, 吸附的动力学特性, 柳正辉等译, 科学出版社, 1964.
- [12] Motaggar, N. G., *J. Inst. Petro.*, 265 (1968).
- [13] Pellizzari, E. D., *Env. Sci. Tech.*, **9**, 552, 575 (1975).

河水中无机氮化合物转化规律的研究

何大为 丁廷华 赵振华*

(北京市环境保护科学研究所)

氮是我们生活中最重要的营养元素之一,也是氧化—还原作用最为多样化的一个元素,从硝酸盐的正五价到氨的负三价,进行着各种价态的转化。通过各种生物的作用,构成自然界中氮的循环^[1]。

各种有机含氮化合物(主要是蛋白质)通过动物和各种生微物的代谢活动分解为氨,氨经过硝化作用最后氧化成硝酸盐。微生物和植物把硝酸盐转变为细胞成份。氨氧化成硝酸盐的过程称为硝化作用,如果不是全部也是大部分硝化作用是发生在河水、湖泊和废水处理中。特别是在废水处理和河流自净中,硝化作用是非常重要的一种作用^[2,3]。

硝化作用包括两种作用,一种是把氨氮氧化为亚硝酸盐氮,主要由亚硝化球菌和亚硝化杆菌属的细菌进行;第二种作用是把亚硝酸盐氮氧化为硝酸盐氮,由硝化杆菌属细菌进行。亚硝化反应至少要经历三个中间步骤;亚硝酸盐氧化为硝酸盐的反应则是简单的一步反应^[4]。在自然环境的河水中硝化作用的具体历程尚未见文献报导。

我国北方Z地区M河周围的井水中硝酸盐普遍超标(大于10ppm NO₃-N),群众反映近十年来该地区癌症患者增多。该地区蔬菜中的亚硝酸盐含量和儿童唾液中的亚硝酸盐含量均高于对照区。M河上游受氮肥厂废水的严重污染,当地又用此河水灌溉菜地,故

急需了解河水中含氮化合物的状况,了解其迁移变化规律,以作出估价。

我们用河水进行了室内实验。观察了亚硝化作用和硝化作用的历程,对其变化规律做了描述,并对其中的机理结合文献进行了讨论,根据实验结果对今后的工作方向和污水的排放标准提出了建议。

一、河流概况

M河位于Z地区,上游为一水库,流入河流中的水时断时续,污染主要来自生产碳酸氢氨的某氮肥厂的排水(约200吨/小时)和一个大型机械厂的生活污水(约100吨/小时),河水总流量每小时六百吨左右。

分别在四个固定点采样。1号采样点位于氮肥厂的总排水口;2号采样点为氮肥厂排水与河水混合后距1号采样点250米处;3号采样点在2号采样点的下游,相距约300米;4号采样点在3号采样点的下游,相距250米。在河流中心采样。做微生物学实验的采样瓶,预先经无菌消毒。

二、实验方法

1. 微生物学实验

采用液体培养基内硝化能力的估计方

* 执笔者

法^[5],即接种两个液体选择性培养基,一个培养亚硝化菌,一个培养硝化菌。接种后 28℃ 培育十五天,用二苯胺试剂检查结果,然后由表中查出比较性的指数,来表示亚硝化菌和硝化菌的活动强度。采样后在做微生物学检验的同时,进行各种化学项目的测定。

2. 化学实验

水样运回实验室后立即用中速定性滤纸过滤,转移至锥形瓶中(每个样品取 3 升),用纱布棉花塞盖好,在 30℃ 恒温水浴中保温,每天按时进行各种项目的测定。

测定项目与方法:

(1) pH: 用 P × J-2 型离子浓度计测定;

(2) 溶解氧: 用碘量法测定^[6];

(3) 氨氮: 用钠氏比色法测定^[7];

(4) 亚硝酸盐氮: 用紫外吸收直接测定法^[8],在开始的几次实验中曾用经典的比色法作对照;

(5) 硝酸盐氮: 用紫外吸收直接测定法;

(6) 硝化过程耗氧量的测定: 用库仑法自动测定记录。在硝化前后分别测定样品中的氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮,再根据库仑计的耗氧量进行计算。

三、结果与讨论

1. 河水中无机氮化合物的动态变化

氮肥厂和生活污水中排放的氨氮,随着时间的推移而不断减少。我们对 M 河 1 号采样点和 3 号采样点进行了观察,测定水中氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的含量。三次测定的结果表明,距污染源近的上游水样中,氨氮的浓度均高于下游,而下游的亚硝酸盐浓度均高于上游(表 1)。由于这两个采样点之间的距离很近(仅 500 多米),说明这种变化还是相当快的。硝酸盐的浓度是上游高于下游,由于在这两采样点之间有相当量的生活污水排入,所以难于判断。

为了确切了解水中 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 NO_3^--N 的转化规律,我们进行了室内静态观察实验。

表 1 河水中无机氮的含量

采样时间	采样点	ppm			
		NH_4^+-N	NO_2^--N	NO_3^--N	DO
1976. 5.18	1*	6.0	0.25	7.2	—
	3*	6.0	1.15	1.5	—
1977. 9.14	1*	85	0.11	6.0	—
	3*	20	0.58	4.2	—
1977.10.16	1*	38	0.19	8.4	8.18
	3*	23	0.20	4.7	8.22

2. 静置水样中无机氮化合物的转化规律

由不同采样点采得的水样,在室内 30℃ 恒温水浴中或室温条件下放置,每天按时测定水样中的 pH、 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 NO_3^--N 的含量。我们于 1977—78 年前后四次采样,对十二个不同样品进行了观察,实验结果证明所有这些样品中氨氮都按照同样的规律变化,即 NH_4^+-N 先氧化成 NO_2^--N ,再由 NO_2^--N 氧化为 NO_3^--N 。在保温 6—10 天后氨氮开始转化,这一过程进行很快,2—3 天后水中的氨氮全部转化为亚硝酸盐氮。亚硝酸盐在水中持续一段时间,通常为 2—10 天(视亚硝酸的浓度而定)。然后又迅速转化为硝酸盐,转化时间约 2—4 天,此后水中的无机氮化合物全部以稳定的硝酸盐形式存在。图 1 是实验结果的一例。在氨氮转化为硝酸盐的过程中伴随有 pH 值的下降,反应完成后 pH 值又逐渐回升到原来的水平。水中的硝酸盐可被藻类利用,在我们实验的有些水样中,后期有藻类繁殖(硅藻、小球藻等),并伴随着硝酸盐的减少。

3. 亚硝化菌和硝化菌的作用

在天然河水中把氨氮转化为硝酸盐的过

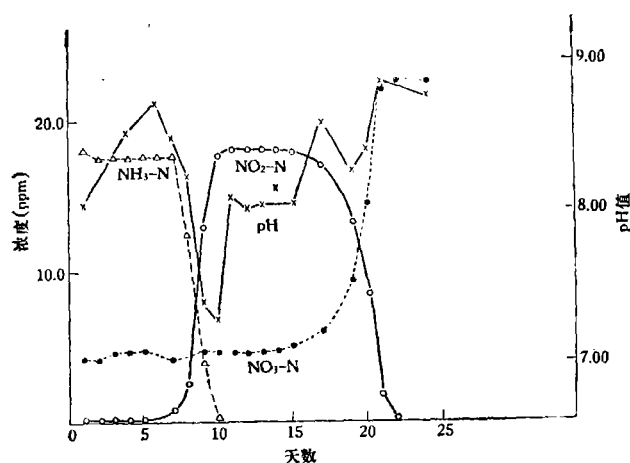


图1 河水中无机氮化物的转化过程

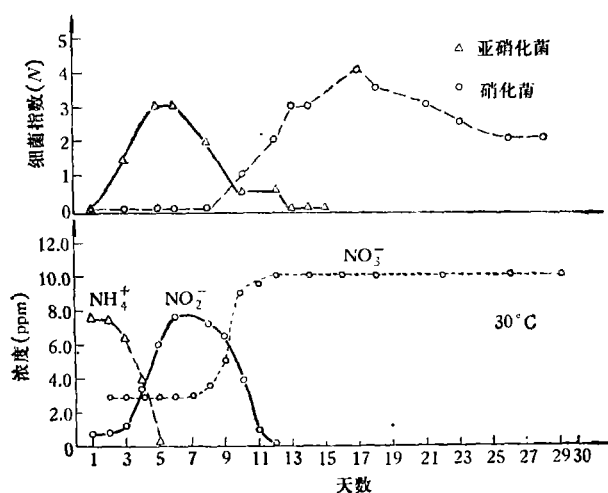


图2 河水中亚硝化菌和硝化菌的活动指数与无机氮化合物转化的相应关系(30°C)

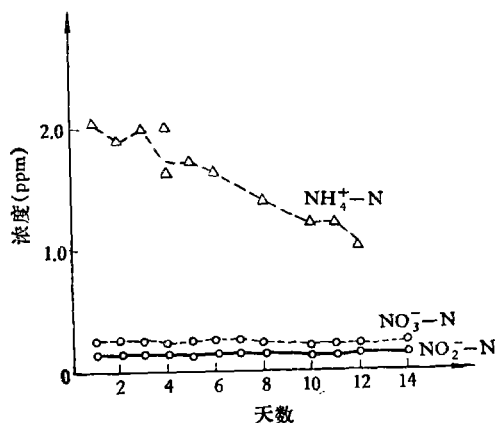


图3 加硫抑汞后,水样中无机氮化合物的变化

程完全是生物学的硝化作用还是有单纯的物理化学过程?我们用检查细菌和用杀菌后的水样来进行验证。

用液体培养基内硝化能力的估计方法,观察河水中亚硝化菌和硝化菌的活动指数,以了解细菌的活动规律。同时对水样中的 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 NO_3^--N 含量的变化连续进行测定,所得结果如图2所示:氨氮氧化为亚硝酸盐氮是亚硝化菌活动的结果;亚硝酸盐氮氧化为硝酸盐氮则是硝化菌活动的结果,而且只有当亚硝化菌将氨氮完全氧化为亚硝酸盐氮后,硝化菌才开始活动。化学反应的次序和细菌活动的次序完全重合,充分证明了这种转化的机理。

水样中加入硫抑汞(最终浓度0.005%)杀菌,30°C保温,观察 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 NO_3^--N 的变化,结果如图3所示。证明在杀菌后的水样中,随着时间的推移氨氮虽有所减少,但亚硝酸盐和硝酸盐的浓度没有变化。氨氮的减少是由于在偏碱性溶液中的蒸发作用所致。而对照组样品中氨氮完全定量地转化为硝酸盐氮。从而证实河水中无机氮化合物的硝化作用完全是微生物作用的结果。

4. 硝化过程的耗氧作用

根据反应式(1)计算,使1.0毫克氨氮氧化为亚硝酸氮耗氧3.43毫克。根据反应式(2)计算,使1.0毫克亚硝酸盐氧化为硝酸盐耗氧1.14毫克。故每毫克氨氮转化为硝酸盐氮共需耗氧4.57毫克。

表 2 亚硝化作用中耗氧量的测定结果

日 期	ppm			pH	耗氧量(ppm)
	NH_4^+-N	NO_2^--N	NO_3^--N		
反应前 1978.9.13	16.8	39.0	26.0	6.69	0
反应后 1978.9.22	7.6	48.5	26.0	6.20	28.0

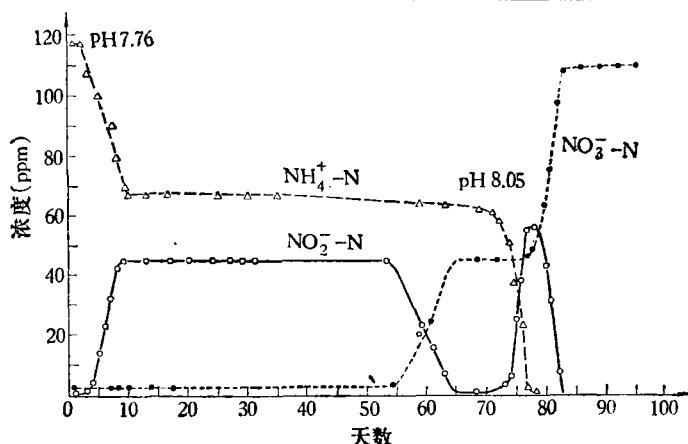
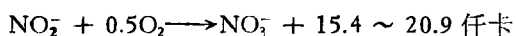
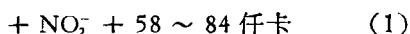
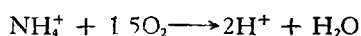


图 4 高浓度氨氮的硝化过程



有报导说在实验的精度范围内, 消化过程的耗氧量和理论计算值相同^[9,10]。但许多研究者反对此结论^[11-13], 因为在微生物的原生质合成中要产生少量的氧, 所以实际测定值应少于理论计算值。Wezernak 等^[13] 基于 120 个 BOD 瓶的研究, 计算出每份氨氮氧化为亚硝酸盐氮需氧 3.22 份; 每份亚硝酸盐氮氧化为硝酸盐氮需氧 1.11 份。

我们用库仑计的方法测定耗氧量, 反应前后三种无机氮化合物的变化和测得的耗氧量结果列于表 2。

根据耗氧速度的记录来看, 亚硝化反应在 20 小时内基本完成。此时氨氮减少了 9.2 ppm, 亚硝酸盐增加了 9.5 ppm, 以平均值 9.35 ppm 计算, 亚硝化反应的耗氧量为每毫克氨氮需耗氧 3.0 毫克。由于在这种天然河水

中有很多其它微生物的作用(细菌总数 480,000 个/毫升, 主要为腐生菌), 但从我们的结果来看对亚硝化作用的耗氧量影响不是很大, 基本上接近理论计算值, 所以氨氮的亚硝化作用是造成河水中严重缺氧的一种重要作用。

5. 底物浓度对硝化过程的影响

氨氮和亚硝酸根氮对亚硝化反应和硝化反应的影响已有报导^[3], 但大多来自纯细菌培养或活性污泥中的实验结果。在自然河流的生态体系中, 底物浓度对硝化过程的影响尚未有报导。我们根据上述的实验方法, 在河水加入不同量的 NH_4^+-N , 观察其转化情况, 通过对十二组含有不同浓度 NH_4^+-N 的水样观察结果, 证明当 pH 在 7.64—8.39 时, 水中亚硝酸根氮达到 47 ppm 时, 亚硝化反应不再进行, 硝化反应在 50 天以后才开始进行, 因而造成亚硝酸根氮长期积累。图 4 是实验中的一例, NH_4^+-N 的初始浓度为 114.0 ppm, 只有 45 ppm 转化为 NO_2^--N 。此

后亚硝化反应停止。NO₂⁻-N 积累 50 多天后,到第 65 天才开始硝化反应。第 69 天硝化反应完成,但亚硝化反应仍不能进行,用 K₂CO₃ 调节 pH 到 8.05 后,反应才又重新开始,到第 85 天时全部氧化为硝酸盐。因此水中 NH₄⁺-N 的浓度最高不应超过 50 ppm,因为当 NO₂⁻-N 的浓度达到 47 ppm 时既抑制硝化作用的开始,并造成致癌的亚硝胺的前体 NO₂⁻-N 的大量积累,抑制了河水的自净能力。所以我们建议氨氮的排放量最高不应超过 50 ppm,否则应进行处理后再行排放。

NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 抑制硝化过程的机理主要是通过 NH₃ 和 HNO₂ 的形态进行作用,因而与 pH 值密切相关,有关这个问题的证明和讨论将另有专文报告。

四、结 语

观察了河水中氨氮氧化为亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的规律,这种作用是通过亚硝化菌和硝化菌的活动进行,在此硝化过程中伴有溶解氧的消耗和 pH 值的变化,氨氮浓度不应超过 50 ppm,否则将会造成亚硝酸盐氮

的严重积累,因此对含氮废水的处理是很必要的。国外现已开展利用硝化作用处理含氮废水的研究,建议国内也尽快开展这方面的工作。

参 考 文 献

- [1] Dugan, P. R., *Biochemical Ecology of Water Pollution*, p. 113 (1974).
- [2] Richard, J. R. *et al.*, *Conference on Nitrogen as a Water Pollutant*, Vol. 2, Sec. B1 (1975).
- [3] Sharma, B. *et al.*, *Water Research*, **11**, 897 (1977).
- [4] Campbell, R., *Microbial Ecology*, p. 38 (1977).
- [5] J. 波爽,土壤微生物学分析技术手册,科学出版社, p. 62 (1959).
- [6] 北京市环保所,水质物理化学分析基本知识,建工出版社, p. 133 (1976).
- [7] 同上, p. 180.
- [8] 赵振华等,环境科学, **6**, 43 (1978).
- [9] Bonazzi, A., *J. Bat.*, **8**, 343 (1923).
- [10] Jeffrey, E. A. *et al.*, *Sewage ind. Wastes*, **31**, 20 (1959).
- [11] Buswell, A. M. *et al.*, *Sewage ind. Wastes*, **24**, 897 (1952).
- [12] Moutgomery, H. A. C. *et al.*, *J. Proc. Inst. Sewage Purif.*, p. 357 (1966).
- [13] Wezernak, C. T. *et al.*, *Appl. Microbiol.*, **15**, 1211 (1967).

用 1-¹⁴C 正十六烷研究水稻对烷烃类化合物的吸收和分配

陈铨荣 石 英 洪丽华

(中国科学院林业土壤研究所污染生态研究室)

研究炼油污水中油分(烷烃类)能否被水稻吸收,及进入水稻的籽实部分,对炼油污水灌溉农田的农业环境质量评价,有一定意义。

沈抚灌区是我国国内最大的一条炼油污水灌区,灌溉面积达 20 万亩左右。十多年

来,我们对炼油污水灌溉农田进行了总结。在我们总结贫下中农的经验过程中,发现在一般污灌农田的水口或田间渠道,由于土壤中含油量过大(一般都在 500—1000 ppm),水稻植株矮化,抽穗而不结实,严重者稻穗亦