

铬量无明显影响。较高用量的三种钙镁磷肥对玉米 1 和大豆茎叶含铬量有明显影响,但施铬渣制钙镁磷肥处理与施普通钙镁磷肥处理玉米茎叶含铬量之间的差异较相应处理的大豆茎叶之间为小。当铬渣钙镁磷肥的亩施用量 $\geq 2000\text{kg}$ 时,玉米 1 和大豆茎叶含铬量就可超过 2ppm 。在不同磷肥的处理中,随着施用量的增加,大豆根含铬量随之增加,并且增加的量又要比相应的茎叶高的多。在施用湖南铬渣钙镁磷肥 $3000\text{kg}/\text{亩}$ 的处理中,大豆根含铬量最高可达 67.69ppm ,大约为相同用量浙磷处理的 7.7 倍,为对照的 25 倍。

(三) 三种磷肥中的铬在土壤中的残留:在三组试验的最后一季作物收获后,分别测定了土壤中的总铬和植物有效态铬,分析结果列于表 8。结果表明,土壤中总铬和有效态铬的含量是随着三种钙镁磷肥用量的增加而增加的,其中以湖南铬渣钙镁磷肥处理的土壤残留总铬和有效态铬为最高。在亩施湖南铬渣制钙镁磷肥 2000kg 和 3000kg 的处理中,其相应土壤平均残留总铬量分别为 74.47 和 116.12ppm ,大约为相应的天津铬渣钙镁

磷肥处理土壤中的 2 倍,为相应浙江义乌蛇纹石制钙镁磷肥处理土壤中的 4 倍。

三、小 结

1. 亩施两种铬渣制钙镁磷肥 3000kg 时,对冬小麦和玉米的生长和产量无明显不良影响;亩施湖南铬渣钙镁磷肥 3000kg 时,大豆生长受影响和籽粒产量明显下降。

2. 施用铬渣钙镁磷肥后,对冬小麦,玉米和大豆籽粒含铬量无明显影响,但它们茎叶中的含铬量都明显升高。当铬渣制钙镁磷肥的用量为 $\geq 2000\text{kg}/\text{亩}$ 时,冬小麦、玉米和大豆茎叶含铬量可达 2ppm 。

3. 亩施铬渣制钙镁磷肥 2000kg 以下时,对小麦、玉米和大豆的生长和铬残留量无明显不良影响。

4. 土壤中有有效态铬和残留总铬的含量是随铬渣钙镁磷肥用量的增加而增加的。当亩施湖南铬渣钙镁磷肥 2000kg 时,平均残留铬为 74.47 和 116.12ppm ,大约为相同用量天津铬渣钙镁磷肥处理中的 2 倍,为相同用量浙江蛇纹石钙镁磷肥处理土壤中的 4 倍。

秦淮河水氮转化及其耗氧系数

黄 昌 筑 冯 效 毅 朱 小 强

(南京市环境保护科学研究所)

本实验的目的是模拟南京秦淮河水氮转化过程,从而确定硝化反应起动的 DO 临界条件以及厌氧与好氧的分界,并为水质模型提供氮转化参数和含氮有机物耗氧系数的数值。

一、实验装置和方法

氮转化实验和氮 BOD 试验的水样平行

地取自三个地点。氮转化实验的水样置于高 50cm , 容积 35l 的玻璃缸内,保持原水 pH , 调节桨叶转速使接近河流水流,定时取水样以标准方法测定 DO 及总氮,同时将水样静置作对比分析。

氮 BOD 试验用差压式 BOD 直读仪在 20°C 恒温下进行。每一水样分装两瓶密闭培养,其中一瓶加亚硝化抑制剂硫脲使其浓度

为 $4 \times 10^{-3} \text{mol/l}$, 连续观察 20 天。

二、实验结果

氮转化实验数据列于表 1 和表 2, 其中 N_1 为有机氮, N_2 为氨氮, N_3 、 N_4 分别为亚硝氮和硝态氮。

表 1 氮污染物转化实验数据(静态)(mg/l)

t(d)	N_1	N_2	N_3	N_4	N_{3+4}	TN	DO
0	3.78	5.55	0.00	0.08	0.08	9.41	0
1	3.69	5.50	0.00	0.07	0.07	9.26	0
2	2.73	5.64	0.00	0.07	0.07	8.44	0.93
3	1.41	5.76	0.01	0.08	0.09	7.26	1.13
4	0.87	5.52	0.01	0.08	0.09	6.48	1.88

BOD 试验结果示于图 1。

三、参数计算

计算氮转化参数的框图示于图 2。其中 K_{ii} 为各态氮的消减速率系数(当 $i=j$)或向前转化的速率常数(当 $i \neq j$)。

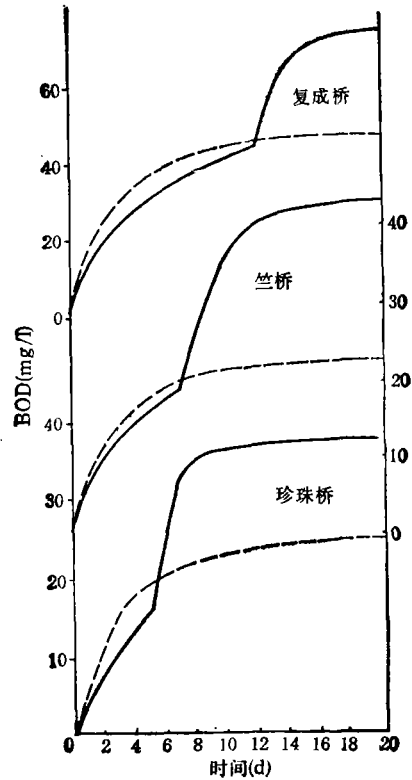


图 1 BOD 过程线

-----抑制 ——非抑制

表 2 氮污染物转化实验数据(动态)(mg/l)

地点	t(d)	N_1	N_2	N_3	N_4	N_{3+4}	TN	DO
南珍珠桥	0	3.57	6.30	0.46	0.81	1.27	11.14	0
	1	3.32	6.12	0.59	0.97	1.56	11.10	1.46
	2	2.96	5.58	1.06	1.31	2.37	10.90	1.96
	3	2.44	3.52	2.07	1.79	3.86	9.80	0.96
	4	1.91	2.16	2.39	2.96	5.35	9.40	0.71
	6	1.37	0.01	2.77	5.12	7.89	9.20	4.50
竺桥	0	2.93	5.91	0.00	0.08	0.08	8.92	0.22
	1	2.76	5.85	0.02	0.07	0.09	8.70	0.61
	2	1.98	5.76	0.10	0.07	0.17	7.91	2.41
	3	1.74	5.22	0.42	0.08	0.50	7.46	2.08
	4	1.29	2.90	2.22	0.08	2.30	6.49	1.12
	5	1.35	0.56	3.98	0.10	4.08	5.99	1.46
	6	1.35	0.05	4.11	0.14	4.25	5.65	3.33
复成桥	0	2.25	3.69	0.40	1.14	1.54	7.48	2.26
	1	1.84	3.65	0.57	1.20	1.77	7.26	4.46
	2	1.36	3.48	1.02	1.39	2.41	7.25	5.26
	3	0.85	2.70	1.81	1.86	3.67	7.22	1.35
	4	0.40	0.10	2.75	2.82	5.57	6.07	1.29
	6	0.14	0.01	0.06	5.53	5.59	5.74	6.46

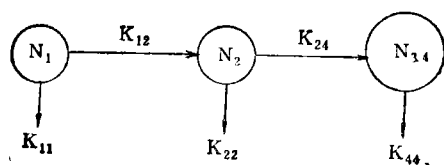


图2 氮转化参数计算框图

由图2,可写出氮转化的如下关系式:

$$\frac{dN_1}{dt} = -(K_{11} + K_{12})N_1 \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -(K_{22} + K_{24})N_2 + K_{12}N_1 \quad (2)$$

$$\frac{dN_{3+4}}{dt} = -K_{44}N_{3+4} + K_{24}N_2 \quad (3)$$

注意到总氮(TN)的减少只是由于各态氮的降解消减所引起,而与各态氮之间的相互转化无关的事实(参见图2),可由上述各式简化得到:

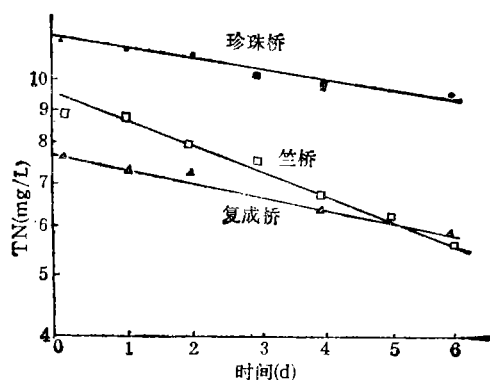


图3 总氮与时间的关系

$$\frac{d(TN)}{dt} = -K_{11}N_1 - K_{22}N_2 - K_{44}N_{3+4} \quad (4)$$

考察总氮的实验数据,发现在半对数纸上总氮对时间呈良好的直线关系,如图3所示。

由此,有

$$\frac{d(TN)}{dt} = -K'(TN) \quad (5)$$

式中, K' 为总氮消减的速率常数(1/d),可根据实验的数据由图3中直线的斜率得到。

联立(4)式和(5)式,并注意到本实验中不断搅动下有机氮很少吸附沉降而可认为 $K_{11} \approx 0$, 有

$$K'(TN) = K_{22}N_2 + K_{44}N_{3+4} \quad (6)$$

将实验数据代入(6)式,可很方便地得到在最小二乘意义下的参数值 K_{22} 、 K_{44} , 然后代入(1)式和(2)式的解析解中,即可求得 K_{12} 、 K_{24} 。本实验中 K_{24} 的计算结果列于表3。

将上述计算的 K_{24} 值代入下式,即可推算氮 BOD 耗氧系数 b (结果见表3):

$$L_N^T = b \cdot KN^0 [1 - e^{-K_{24}(T-t)}] \quad (7)$$

式中, T 和 t 分别为硝化反应接近终点的时刻和起始的时刻; L_N^T 为 T 时刻的氮 BOD 值,由硝化抑制过程线与非抑制过程线之差求得; KN 为有机氮与氨氮之和, KN^0 为其起始浓度。

四、讨 论

1. 硝化菌与亚硝化菌是绝对需氧的。因

表3 硝化反应速率常数与氮 BOD 耗氧系数的计算结果

	硝化反应速率常数		耗 氧 系 数					
	水温(°C)	$K_{24}(1/d)$	$t(d)$	$T(d)$	KN^0 (mg/L)	$K_{24}^{20^\circ C}(1/d)$	L_N^T (mg/L)	b
珍珠桥	27	0.225	5	8	9.44	0.123	13.20	4.53
竺 桥	29	0.114*	7	16	6.94	0.122**	20.25	4.38
复成桥	27	0.222	12	16	16.64	0.121	25.10	4.19
平 均		0.224				0.122		4.37

* 该水样氮转化实验过程中只发生了亚硝化反应,故此处应为 K_{23}

** 此处取平均值。

此,硝化过程只有在水体 DO 达到某一临界水平以后才能起动。以竺桥的动态和静态实验为例,其结果绘于图 4。

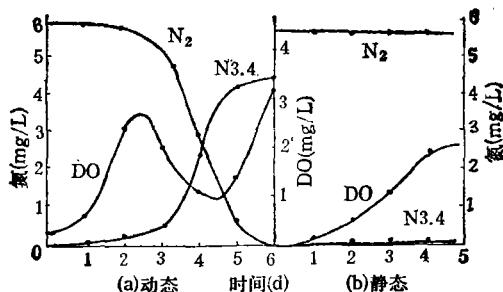


图 4 氮转化的时间过程线

当 $DO < 2.5 \text{ mg/L}$, 硝化过程历数天而未起动(图 4b, 静态)。当 $DO \geq 2.5 \text{ mg/L}$, 硝化反应立即进行(图 4a, 动态), 此时氨氮曲线陡降, 亚硝氮和硝氮显著增高。 $DO = 2.5 \text{ mg/L}$ 是秦淮河水硝化过程起动的临界水平。

伴随硝化过程的进行, 复氧不敷硝化耗氧之所需, DO 重又急剧下降。但是, 硝化过程具有“惯性”。起动后的硝化过程, 即使当 DO 暂时地降低直到 0.7 mg/L 左右, 仍将力图持续下去。据此, 南京秦淮河水以 $DO = 0.7 \text{ mg/L}$ 作为好氧与厌氧条件的分界。

2. 两个平行实验反映了氮转化与相应耗氧之间的有机联系: 氮的硝化过程曲线和 BOD 过程曲线都表明, 氮 BOD 参与耗氧的亚硝化和硝化过程一般只在约 2—4 天内完成, 多至约 9 天。这一硝化反应的时间可从第二阶段 BOD 过程线判断出来。以硝化反应进行的数天内观测的数据计算耗氧系数, 推得 $b = 4.19—4.53$, 平均为 4.37, 与理论值

(4.57) 和文献报道值^[2,3] (4.33) 十分接近。如果以第 20 天的终点和历时计算, 则只有 2.02, 与沱江^[4]的报道接近。

3. 不同水质的硝化耗氧开始时刻不同, 通常认为第 10 天开始, 沱江^[4]则报道在第一天就开始。南京秦淮河三个水样硝化起始时刻分别为第 5 天、7 天和 12 天。这种现象可能与实验水样的 DO 水平及硝化杆菌的适应性有关。沱江水体中 DO 水平相当高 ($4.0—9.6 \text{ mg/L}$), 因此硝化过程一开始就发生。秦淮河三个水样 DO 水平较低且呈逐次递降, 这又恰与其硝化过程起始时刻的依次延长相对应。这再一次证明了硝化过程的起动与 DO 水平密切相关。

4. BOD 试验中, 前数天的抑制过程线均高于非抑制过程线。这可能是亚硝化抑制剂部分地参与耗氧所致。应当进一步研究抑制剂耗氧的情况以便在试验结果中剔除这一部分影响, 或者选择更恰当的抑制剂。

五、结 语

本文的实验研究给出了南京秦淮河水体硝化反应起动的一个条件 ($DO \geq 2.5 \text{ mg/L}$), 得出了含氮有机物耗氧系数 $b = 4.37$ 的结论, 提出了以 $DO = 0.7 \text{ mg/L}$ 作为好氧与厌氧的分界, 这对于厌氧河流的水质模拟具有实际意义。

参 考 文 献

- [1] 赵振华, 环境科学, (6), 22 (1978)。
- [2] 何大为等, 环境科学, (3), 28 (1979)。
- [3] Wezernak. C. T. et al., *Appl. Microbiol.* 15, 1211 (1967)。
- [4] 叶常明, 环境科学学报, 6(1), 37 (1986)。