参 考 文 献

[1] Pong, M., *Anal. Chem.*, **48**, 368(1976).
[2] Gordon, R. J., *Environ. Sci. Techn.*, **10**. 370 (1976).
[3] Cleary, G., *J. Chromatogr.*, **9**(4), (1962).
[4] Novotry, M. *et al.*, *J. Chromatogr. Sci.*. **12**. 606(1974).
[5] Stawey, T. W. *et al.*, *Environ. Sci. Techn.* **11**, 829(1967).
[6] Brocco, D. *et al.*, *J. Chromatogr.*, **49**, 66 (1969).
[7] Schmit, J. A. *et al.*, *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 645(1971).
[8] Voughan, C. G. *et al.*, *J. Chromatogr.*, **78**. 203(1973).
[9] Wheds, B. B. *et al.*, *J. Chromatogr.*, **106**, 109 (1975).
[10] Strubert, W., *Chromatographia*, **6**, 205(1973).
[11] Kimisen, H. J., *J. Chromatogr.*, **83**, 11 (1973).
[12] Kimisen, H. J., *Anal. Chem.*, **45**. 11(1973).
[13] Jentoft, R. E. *et al.*, *Anal. Chem.*, **40**, 1787 (1968).
[14] Korger, B. L. *et al.*, *Anal. Chem.*. **45**, 496 (1973).
[15] Vivilecchia, R., *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 411 (1972).
[16] Lockmuller, C. H. et al., J. Chromatogr., **108**, 85(1975).
[17] 松下秀鹤,分析化学,**25**,263,412(1976).

某些可降解有机污染物在河道中自净作用的初步研究

徐 云 麟*

(北京大学地理系)

进入河流的可降解有机物按其对水质的影响方式大致可分为两类：(一)具有生物毒害的单一有机物，例如酚、氰及其它一些有毒有机物；(二)能改变河水中溶解氧状况的耗氧有机物，这就是通常以 BOD 为指标所代表的一大类有机污染物．这两类污染物的来源十分广泛，对于它们进入河流后的变化及影响、河流在不同条件下对这些污染物的容纳能力等问题，国外已有广泛的研究，国内文献大多限于一般原理介绍．

甘肃省卫生防疫站于 1970 年曾对黄河兰州河段进行了这方面的研究工作．我系部分师生曾在 1975 年对酚氰废水在无稀释排水渠中的自净作用进行了研究．最近三年来结合黄河水源保护工作，选择了黄河某段进行这方面的观测研究．研究河段是在一个以石油化工生产为主的城市下游，该城市的污水直接排入黄河干流．黄河是一条世界著名的多泥沙河流，从上游城市排放污染物特点结合黄河多泥沙性质进行研究，这项工作既有实际意义，也有一定的理论意义．

根据该城市特点我们选择酚、BOD 和油类物质进行研究．目前，油类污染物的研究正在进行之中．这里仅以酚和 BOD 的研究为例，总结可降解有机物在河流中的自净作用和研究方法．

一、研究河段情况及断面设置

我们研究的对象为该城市下游长约 90 公里的河段，该河段的流量在洪水期约为 1500 立方米/秒，枯水期约 500 立方米/秒，坡降为 2‰ 左右，流速 2—4 米/秒，夏季水温为 20℃，冬季水温可降至 2℃ 左右．

---

* 本文所引用的数据由黄河水源保护办公室、北京大学、甘肃省环保监测站、黄委兰州水文总站、甘肃省水文总站共同协作完成．

我们采用河道实测及实验室模拟试验两种方式来研究河流自净能力．在进行河道实际测定研究时，特别在设点和取样方面注意了以下几个原则：1. 合理设置取样断面；2. 选择足够长度的河段(42—90 公里)；3. 为了取得可靠的数据，增加了一次观测的测定数(按统计学的要求，每一断面一次观测的测定样品数不得少于 18 个，我们在河道每一次 BOD 测定采用连续五天的系统观测，每一断面样品测定数为 45—125 个)．

根据上述原则，我们在研究河段上设置了九个断面其中主要断面有五个．观测的方式采用同步采样和水团追踪采样两种．

二、酚在河道中自净能力及最大负荷量的估算

(一) K 值的确定

国内外以往的研究都曾指出，酚、氰及其它单一的有机物在河道中变化大都符合下列方程：

$$C_t = C_0 e^{-Kt} \quad 或 \quad C_i = C_0 e^{-KD}$$

K 值是一个很重要的常数，根据起始断面和自净断面的浓度可以由下式来计算 K 值．

$$K(日^{-1}) = \frac{1}{\Delta t} \ln \frac{C_0}{C_i}$$

$$或 \quad K(公里^{-1}) = \frac{1}{\Delta D} \ln \frac{C_0}{C_i}$$

有机污染物的自净速度常数 K 值受多种条件的影响，尤其受温度的影响最为显著．因此，我们在实验室中对酚在不同温度下自净速度进行测定(测定数据略)．

我们利用有机物自净的温度校正公式大致计算了酚的温度校正系数：

$$\frac{K_{t'}}{K_t} = \theta^{(t'-t)}$$

式中，$K_{t'}$——t' 温度时的 K 值

K_t——t 温度时的 K 值

θ——温度校正系数

计算结果酚的温度校正系数平均为 1.097，它受温度的影响大于 BOD (1.047)，因此，我们在不同季节应用 K 值时具体进行了测定．

根据研究河段的实测结果以及对该河段历史资料的统计分析，研究河段的酚自净速度常数 K 值在 0.003—0.030 公里$^{-1}$之间，在夏季洪水期时 K 值为 0.025 公里$^{-1}$，春秋平水期时 K 值为 0.015 公里$^{-1}$，而在冬季枯水期为 0.008 公里$^{-1}$．

(二) 酚最大负荷计算

我们确定了河道中自净速度常数之后，就可以根据下游点取水要求以及河道水文特点来计算上游城市的最大总体排放量：

$$D_T(吨/日) = (C'_i e^{KD} - C'_0) \times 10^{-6} \times Q \times 86400$$

式中，D_T 为上游城市允许最大总体排放量；C'_i 为质量控制要求的浓度(毫克/升)；C'_0 为河流接受该城市污水前的原有浓度(毫克/升)；Q 为河流流量(立方米/秒)．如果能较精确地掌握该城市的污水流量，那末也可以用排放浓度来控制排放量．

$$C_{max} = \frac{D_T \times 10^6}{q \times 86400}$$

式中，C_{max} 为最大允许排放浓度(毫克/升)；q 为污水流量(立方米/秒)．

表 1　酚的允许总体排放量

河流流量(立方米/秒)	自净系数(K_i 公里$^{-1}$)	起始断面最大允许浓度(毫克/升)	上游城市最大允许排酚总量(吨/日)
洪水期 1500	0.025	0.047	5.4
平水期 900	0.015	0.019	1.1
枯水期 500	0.008	0.010	0.23

我们根据该河段的 K 值和上述有关参数，粗算了上游城市的酚允许总体排放量．这里确定的 C'_i 值为 0.005 毫克/升，因为下游处有一个集中饮用水取水点，因此采用按饮用水的标准要求水质．

三、BOD在河道中的自净作用以及BOD负荷的估算

BOD是河流耗氧有机污染物的综合指标，是河流水质评价中必不可少的重要参数．COD和TOC虽然也是综合性指标，但它们包括了部分不易分解的有机物，它们对河水质量的影响不如BOD敏感．BOD的作用是通过影响水体中溶解氧含量来表现的．但是在河流水体中溶解氧变化是一个很复杂的过程，因为河流在流动过程中不仅有耗氧作用，还存在复氧作用．河流的耗氧作用包括BOD的分解作用、水生物的呼吸作用、有机沉积物的悬浮作用等，其中主要的是BOD的分解作用．河流的复氧作用包括河流表面再曝气作用、水生植物的光合作用以及有机悬浮物的沉积作用等，其中主要的是河流再曝气作用．

污染河流典型的溶解氧、耗氧作用以及复氧作用关系如图1所示．实际上在某些条件下可能不产生这种典型的下垂曲线，在污染较轻而流速快的大河中，溶解氧可以一直上升，而在污染严重且复氧差的河流中，河水中溶解氧可以一直下降．由此可见，要了解河流中溶解氧变化过程的实质，就必须确定河流中耗氧常数K_1和复氧常数K_2．有时在某种情况下还要确定K_3值（有机沉积物的悬浮和沉积作用）．

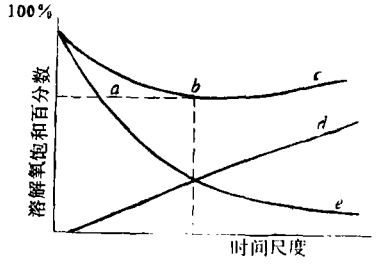

图1　河流溶解氧与耗氧作用、复氧作用关系

（一）BOD耗氧常数K_1的确定

我们采用两种方法进行K_1的测定，一种是实验室测定，另一种是河道实测．BOD的耗氧过程分为两个阶段，第一阶段为碳化阶段，耗氧表现在10天以内；第二阶段为硝化阶段，耗氧表现在7—20天以内．我们认为对河流水质影响主要应是碳化阶段的耗氧，所以在实验室K_1值是以十天BOD进行计算，在河道实测中是用BOD_5进行计算的．

在实验室我们应用了测定K_1值最简便的方法，即测定不同污水和河水的0—10天的BOD数量，然后以BOD_{10}为总量来求得每天剩余BOD的数量，绘制剩余BOD量的对数值对培养时间的曲线图，图中曲线的斜率就是测定物质的BOD耗氧速度常数K_1．

我们对研究河段的河水和上游城市各种不同类型污水进行K_1值的测定，现摘录其中有代表性的值绘入图2中．

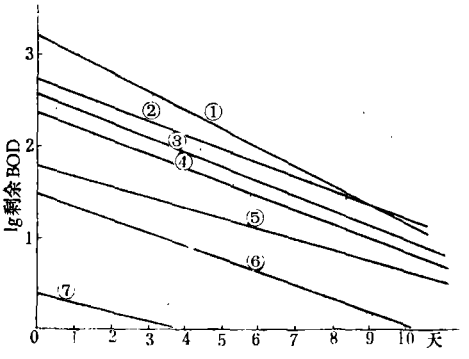

图2　不同类型污水和河水的BOD分解速度

①化工污水＋生活污水
$K_1=0.206$　$y=3.21-0.206x$
②综合污水
$K_1=0.156$　$y=2.66-0.156x$
③皮革污水
$K_1=0.157$　$y=2.57-0.157x$
④炼油污水＋生活污水
$K_1=0.151$　$y=2.39-0.151x$
⑤机械污水
$K_1=0.116$　$y=1.78-0.116x$
⑥炼油污水
$K_1=0.141$　$y=1.48-0.141x$
⑦河水
$K_1=0.1$　$y=0.38-0.1x$

据文献报导[2]，以生活污水为主的污水的K_1值为0.1日$^{-1}$，我们测定的工业污水K_1高于此值，其中机械类污水BOD分解速度最

慢，而化工、炼油和皮革的污水分解速度较快．当工业污水和生活污水混合后能够加快它们的分解速度．河水 BOD 在实验室培养中表现为较低的分解速度．

耗氧常数的河道实际测定是一项很繁重的工作，为了得到精确的溶解氧数值，我们在离监测站较远的断面上都设立了临时监测站．

河道耗氧常数以下式计算：

$$K_1 = \frac{1}{\Delta t} \lg \frac{L_a}{L_b}$$

$$\text{或} \quad K_1 = \frac{1}{\Delta D} \lg \frac{L_a}{L_b}$$

式中 K_1 为耗氧速度常数（日$^{-1}$或公里$^{-1}$），L_a 为起始断面的 BOD_5（毫克/升），L_b 为自净断面的 BOD_5（毫克/升）．

1978 年丰水期的系统观测得到下列数据，L_a=2.05 毫克/升，L_b=1.49 毫克/升，河流水流经时间为 0.165 天．按照上述计算得研究河段的 K_1 值为 0.84 日$^{-1}$，这个数值要比实验室测定大得多，因为河水的搅动、光照条件的催化作用以及悬浮物对微生物的营养供应都会加快 BOD 的分解．当然，对于河流的各项计算应该建立在河流实测的基础上，但尽管如此，实验室的 K_1 值确定同样具有很大意义，它对各类污水的分解速度的相对比较以及对计算进入河道的 BOD 最终数量有很重要的价值．

（二）河流复氧速度常数 K_2 的测定

许多学者对河流复氧速度常数 K_2 提出各种计算方法，归纳起来有两大类：

一类是考虑到河道溶解氧是耗氧作用和复氧作用的综合结果[1,2]，它们的关系为：

$$\frac{dD}{dt} = K_1 L - K_2 D$$

式中，D 为河水的氧亏值，L 为 BOD 量，上式解得：

$$K_2 = K_1 \frac{L}{D} - \frac{\Delta D}{2.3 \times \Delta t \times \bar{D}}$$

由上式可见河流的复氧能力既决定于河流特点，也决定于有机物的分解速度．

另一类是根据河流的河道水文特点进行复氧速度的计算[1,4]，其计算公式的基本形式为：

$$K_2 = \frac{\sigma (D\bar{V})^x}{d^y}$$

式中，σ、x、y 都是根据河道特点而确定的常数，$\bar{V}$ 为平均流速（呎/秒）；d 为平均水深（呎）；D 为分子扩散系数（呎^2/日）．

我们在小型模拟河流上对于这两类计算方法进行应用，因为在小河流上能比较精确地确定一系列河道水文参数．两条模拟河流的具体条件如下：

模拟小河 A：以污水为主的河流，全长 22.6 公里，平均流速 3.3 呎/秒，平均深度 0.33 呎，河流比降 10‰，河道弯曲系数 1.2，平均河宽 3 米，流量为 0.2立方米/秒．在该河流上共设 8 个断面，进行BOD、酚、油类物、水生生物指标、溶解氧的测定，并计算得出每断面的氧亏数．根据 BOD 变化，该河的 K_1 值为 2.17 日$^{-1}$．

模拟小河 B：也是以污水为主的渠道，全长 2140 米，平均流速 0.88 呎，平均水深 0.72呎，流量为0.32立方米/秒．共设立 7 个断面，进行酚、氰、BOD、水生生物指标及溶解氧的测定并计算氧亏值．根据 BOD 的变化，该河的耗氧速度 K_1 值为 1.7 日$^{-1}$．

根据河道的情况，利用不同的公式进行 K_2 的计算（见表 2）．

为了检验各计算的合理性，我们应用各个 K_2 值计算了河道中沿程的氧亏，并与实测值进行对比，根据计算结果绘制下图（图 3）．

由上述资料可见，用河道水文资料计算 K_2 值有较大的差异，因此只有对研究河流河道水文情况有精确的测量时才能应用．

我们在对研究河段的系统观测基础上，用河流氧亏变化及耗氧能力来计算 K_2 值（见表 3）．

表 2　用不同公式计算模拟小河的复氧常数 K_2 值

小　河　A		小　河　B	
计　算　公　式	K_2(日$^{-1}$)	计　算　公　式	K_2(日$^{-1}$)
$K_2 = K_1 \frac{L}{\bar{D}} - \frac{\Delta D}{2.3\Delta t \bar{D}}$	7.07	$K_2 = K_1 \frac{L}{\bar{D}} - \frac{\Delta D}{2.3\Delta t \bar{D}}$	13
$K_2 = \frac{1105 D^{1/2} S^{1/4}}{d^{5/4}}$	55.8	$K_2 = \frac{3.3\bar{V}}{d^{4/3}}$	4.5
$K_2 = \frac{3.3 \times \bar{V}}{d^{4/3}}$	49.2	$K_2 = 2.833 \frac{V}{d^{3/2}}$	4.08
$K_2 = 2.833 \frac{V}{d^{3/2}}$	49.1	$K_2 = \frac{11.6 \bar{V}^{0.964}}{d^{1.073}}$	17.7
$K_2 = 24.9 \left[1 + \frac{\bar{V}^{1/2}}{(gd)^{1/4}}\right]\left[\frac{Sg}{d}\right]^{1/2}$	49.3	$K_2 = \frac{127(DV)^{1/2}}{d^{3/2}}$	8.32
$K_2 = \frac{127(DV)^{1/2}}{d^{3/2}}$	53.6		
$K_2 = \frac{480 \times D^{1/2} S^{1/4}}{d^{5/4}}$	24.2		

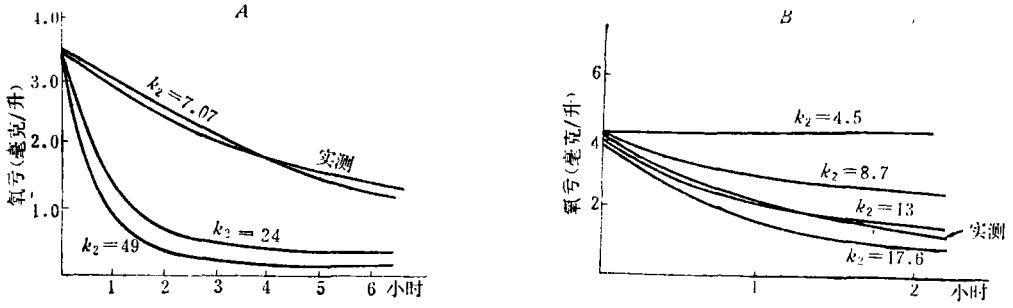

图 3　应用不同 K_2 值计算所得河流沿程氧量与实测值相比较

表 3　测定结果和计算参数表

Δt(日)	L_a	L_b	$\bar{L}$	$\bar{D}$	ΔD	K_1	K_2	f*	水温(℃)
0.165	2.05	1.49	1.77	0.87	−0.07	0.85	1.90	2.24	20

* 表中 f 为自净速度 $= \frac{K_2}{K_1}$

（三）河流 BOD 的最大允许负荷的计算

河流最大允许负荷主要决定于 4 个参数：①河流耗氧速度 K_1，②河流的复氧速度 K_2；③D_c 值即临界氧亏．这是根据对河流水质的要求而确定的，一般认为河流的溶解氧应保持在 4 毫克/升以上，对于较大的河流或具有名贵鱼种的河流可把要求略为提高、即要求溶解氧保持在 5 毫克/升以上．根据溶解氧数值用 $D_c = S - DO$ 来计算 D_c．式中 S 为该河流条件下的氧溶解度．④起始断面的氧亏值 D_a(起始状况的氧量可影响 BOD 的允许量)．在计算中该值是不知的，但可以假定两种极端情况：一是 $\frac{D_a}{D_c} = 0$，这是允许负荷上限；一是 $\frac{D_a}{D_c} = 1$，这是允许负荷下限．

最大允许负荷可利用下式计算[1]:

$$\lg L_a = \lg D_c + \left[1 + \frac{K_1}{K_2 - K_1} \cdot \left(1 - \frac{D_a}{D_c}\right)^{0.418}\right] \lg \frac{K_2}{K_1}$$

也可以从承受水体的允许负荷和相关联的临界点座标图上求得[3].

如果研究断面是一充分混合的断面，我们就可以根据河水最大负荷浓度以及河水水量来估计上游城市的 BOD 总体排放量.

BOD 总体排放量(吨/日)

$$= \frac{(L_a - L'_a) \times Q \times 86400 \times 10^3}{10^9}$$

式中 L'_a 代表进入该城市以前的河水原有 BOD 量.

经过粗算可得研究河段的允许负荷下限量及上游城市的 BOD_5 总体排放量(见表 4).

表 4　允许负荷下限量和上游城市 BOD_5 总体排放量

项　目	丰水期	平水期
起始断面最大 BOD_5 允许浓度	6.05 毫克/升	11.8 毫克/升
上游城市的 BOD_5 总体排放量	610 吨/日	815 吨/日

BOD 允许负荷量在平水期高于洪水期，这是因为平水期水温低，耗氧速度大大减慢. 同时，水中溶解氧饱和度大，这样河水中的临界氧亏 D_c 就大，因而能承担较大的 BOD_5 数量.

四、水中泥沙对有机物自净的影响

有机污染物在河道中的自净会受到河道水文条件的各种影响，对于我们工作的河流来说，泥沙的影响尤为突出. 搞清泥沙对自净影响作用，对于可能利用水文参数预报预测污染物在河道中变化有重要的作用.

我们利用实验方法研究了泥沙对酚和 BOD 自净的影响. 在酚自净的实验中，我们把不同量的黄河泥沙加到含酚量大致相同的河水中去，不定期搅拌以防止泥沙完全沉下，隔一定时间测定酚的浓度，观察酚下降趋势.

如果将含沙量和 K 值的关系绘制成图，可以看出二者有明显的关系，河水中泥沙增加了酚的自净速度(见图 4).

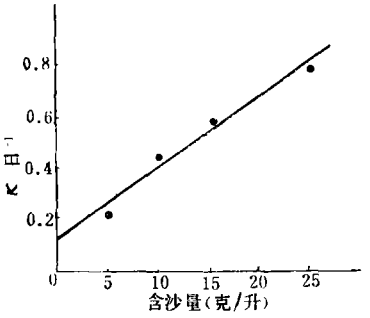

图 4　含沙量与 K 值的关系

我们通过两个实验来观测泥沙对 BOD 自净速度的影响. 一是测定剩余 BOD 法，另一是用耗氧数量来观察泥沙的影响，实验结果(具体数据略)很明显地表示了黄河泥沙能加速 BOD 的降解.

泥沙效应产生的原因可以从两方面来解释，即: 1. 泥沙对有机物的吸附作用; 2. 泥沙促进了水中微生物活动[5]. 我们认为泥沙的作用主要应归结于后一原因. 为了证明这一点，我们做了一组试验: 在两瓶澄清后的河水中加入等量泥沙，其中一瓶用 $HgCl_2$ 灭菌，观察酚在两种处理下的下降趋势.

在同样含泥沙的情况下，经过灭菌处理后酚的下降是很微弱的，这说明微生物在这里起着主导的作用，因为泥沙本身携带大量微生物，同时在泥沙周围由矿物质和有机质形成一层活性薄膜，浓集了许多物质，促进了微生物的活力. 对混浊的和澄清的河水的微生物数量的测定也证明了这一点.

在含沙量大的河流中，泥沙对有机物自净影响是很重要的，但对于这两者之间的定量关系目前尚不清楚. 为了利用水文资料校正自净速度常数来预测预报河道污染变化状

况，还要做许多深入的工作，尤其是河流泥沙来源、泥沙组成、颗粒大小及其与有机污染自净关系等方面的工作.

参 考 文 献

[1] Nemerow, N. L., *Scientific stream pollution analysis*, Wash. Scripta Book CO. 1974.

[2] Clarence. J. Velz, Applied Stream Sanitation, Wiley-Interscience, 1970.

[3] C. M. 非耳，J. C. 格业；水处理原理. 林家濂译，中国建筑工业出版社 1975.

[4] Liptak Bela .G. ed., *Environmental engineers, handbook* V. 1 Water pollution Radnor pa. Chilton 1974

[5] B. T. 塔普林等，在水体自净过程中底部沉积物对酚类化合物的作用. 地理环境污染与保护译文集，第五集，科学技术文献出版社.

河泥耗氧过程的实验室研究

叶 常 明

（中国科学院环境化学研究所）

引起河水中溶解氧浓度变化的主要过程是：(1)氧从水面进入或逸出的扩散过程；(2)对于某一河段，由于水体的流动而产生的进入或流出过程；(3)河水中水生植物的光合作用使溶解氧增加的过程；(4)河水中水生植物、动物和细菌的呼吸作用使溶解氧减少的过程.

河水中的耗氧过程，主要发生在河泥及其上方水柱中. 对于这些过程已有不少研究. 河泥耗氧速度对于研究河流溶解氧的变化是一个重要因素，因为河流里的细菌主要存在于河泥中. 同河泥上方水体中的耗氧速度相比，河泥的耗氧速度对于河水中溶解氧浓度的变化常常是较为重要的. 本文根据实验室测得的河泥耗氧速度，作出描述河泥耗氧过程的数学模式.

实 验 方 法

实验使用的河水和河泥取自英国水研究中心 Stevenage 水污染实验室附近的小溪. 取样后，尽快将样品放到反应系统或存放到冰箱中.

实验装置示于图 1. 用漏斗将河泥放到

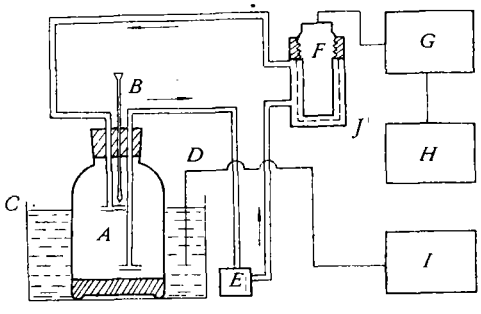

图 1 实验装置示意图

A——反应器 B——水银温度计 C——恒温水槽
D——热电耦 E——小水泵 F——溶氧仪探头
G——溶氧仪 H——记录仪 I——电位仪
J——溶氧仪探头支架

一个十立升的玻璃瓶底，然后将河水徐徐倒入瓶内，注意不搅动瓶底河泥，直至河水灌满瓶子和整个反应循环系统. 整个系统要密闭，不出现气泡. 这样，就保证了水中溶解氧的变化只能是由此系统中细菌的呼吸作用而引起. 此外，用铝箔将整个瓶子包起来，防止光线射入，以避免河水中藻类的光合作用.

调整微型水泵速度，以求在一小时周期内使系统内的水完成一个全部循环过程，保证在溶解氧仪探头维持足够的水流速度，以便取得较为可靠的测量数据. 氧探头事先在