

林秋成, 陈立斌, 任焕莲, 等. 基于水团追踪法的丹河水质降解系数[J]. 南水北调与水利科技(中英文), 2024, 22(6): 1148-1159. LIN Q C, CHEN L B, REN H L, et al. Degradation coefficient of water quality in Dan River based on water mass tracking method[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2024, 22(6): 1148-1159. (in Chinese)

基于水团追踪法的丹河水质降解系数

林秋成¹, 陈立斌¹, 任焕莲², 丁森³

(1. 长江大学资源与环境学院, 武汉 430100; 2. 长治市水文水资源勘测站, 山西 长治 046000;
3. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 为探明山地河流污染物降解系数的变化规律, 采用现场水团追踪法对丹河流域 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 TN 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 COD 、 BOD_5 、 TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的降解系数进行了测算, 其结果分别为 (0.684 ± 0.486) 、 (0.518 ± 0.411) 、 (0.444 ± 0.280) 、 (0.628 ± 0.350) 、 (0.482 ± 0.343) 、 (0.491 ± 0.430) 、 (0.905 ± 0.461) 、 (1.226 ± 0.612) d^{-1} ; 通过阈值分析得出, 当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 实测质量浓度 ≥ 0.6 mg/L , TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 实测质量浓度 ≥ 0.04 mg/L 时, 降解系数计算误差处于合理范围; 通过相关性分析得出丹河降解系数的主要影响因素为 pH 、 ORP 和 DO ; 通过回归分析得出流速和流量与 TP 降解系数均呈抛物线趋势, 当流速和流量分别达到 0.459 m/s 和 2.726 m^3/s 时 TP 降解系数达到最大值。相较于平原地区, 山地河流的水质降解系数偏高, 降解系数对水文条件和温度变化的响应更为强烈。研究结果对丹河的水质管理具有重要意义, 为理解山地河流污染物降解过程以及闸坝生态调度提供参考。

关键词: 降解系数; 山地河流; 水团追踪法; 丹河; 水质参数; 自净能力

中图分类号: TV212; X52 **文献标志码:** A **DOI:** 10.13476/j.cnki.nsbdkq.2024.0114

降解系数通常用来描述污染物衰减的速率, 是水质模型中预测污染物质量浓度、估算环境容量的关键参数之一^[1]。研究降解系数变化规律对于区域排污量的有效控制、污染物负荷指标的分配以及水质生态管理等具有重要作用^[2-4]。

目前, 关于污染物降解系数的研究集中在大江大河^[5-7]和地势平坦水系发达的平原河网区^[8-9], 而针对山地河流的相关研究较少, 主要涉及水质预测^[10], 缺乏对山地河流降解系数特性的深入讨论。山地河流较大的垂直梯度压缩了河流水平生态特征, 导致山地河流生态过程对水文条件变化的响应比平坦地区更为剧烈^[11-12]。同时, 山地河流具有坡降比大、河水汇流速度快、流量变化大等特点^[13], 这使得其水质降解系数的变化规律与平原地区存在差异。

降解系数的计算方法主要有经验估计法、室内模拟实验法和水团跟踪方法^[14-15]。前两种方法缺乏考虑室外水环境对降解系数的影响。现场水团追踪法所测定的是河流在自然条件下的综合降解系

数, 能更好反映山地河道特性, 且具备测定精度高、重现性好等显著优势^[10]。该方法要求监测河段具有足够的长度, 以确保监测指标在上下游断面间有明显的差异, 避免采样和分析过程中产生误差^[16]。水团追踪法需要监管河道无其他污染源排入, 这对研究河段的选择提出了很高的要求, 用现场水团追踪法测得的污染物降解系数更合理可信^[17]。目前基于水团追踪法的污染物降解系数已有一些成果^[16], 但是在不同流速条件下高频率采样监测还鲜有研究。

丹河为山地型河流, 属黄河流域沁河水系。丹河沿岸村镇分布众多, 农业和生活污水的无序排放, 造成严重的面源污染^[18], 研究发现丹河流域水生态承载力趋势存在较大的不确定性^[19], 测定该河流的污染物降解系数将为其水环境和水生态改善提供科学支撑。本研究旨在通过现场水团追踪法研究丹河牛村河段 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 TN 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 COD 、 BOD_5 、 TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 等污染物降解系数, 并分析污染物质量浓度、水文和水质指标对河道水质降解系

收稿日期: 2024-06-19 修回日期: 2024-09-18 网络出版时间: 2024-09-25

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/13.1430.TV.20240924.1653.002>

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC3201003); 山西省水利科学技术研究与推广项目(2023ZF20)

作者简介: 林秋成(1999—), 男, 云南红河人, 主要从事水质模型与模拟研究。E-mail: qclin.stu@yangtzeu.edu.cn

通信作者: 陈立斌(1981—), 男, 湖北赤壁人, 讲师, 博士, 主要从事水质模型与模拟研究。E-mail: lbchen@yangtzeu.edu.cn

数的影响机理,为理解山地河流污染物降解过程,完善河流水质管理提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

丹河为黄河流域沁河的最大支流,发源于山西省高平市赵庄乡丹珠岭,于泽州县谷垞附近出境,在河南省山路平出太行山后注入沁河,山西境内丹河沿途流经高平市、泽州县。丹河除汛期外基本为干河,是严重的缺水地区,径流主要集中在夏季汛期,形成洪水具有峰高量小和暴涨暴落的特点。

丹河位于 $112^{\circ}42'E\sim 113^{\circ}25'E, 35^{\circ}16'N\sim 35^{\circ}58'N$ 。

山西境内流域面积 $2\,931\text{ km}^2$,河长约 129 km ,河道平均坡降比 6.4% ,河道糙率在 0.05 左右^[18]。丹河干流呈带弧度的曲线,弯度比较小。干流主河道河床稳定,河床宽约 100 m ,河道急弯很小。

本次研究监测了丹河流域牛村河段,图1中显示监测点处在晋城市城区上游位置,其污染源主要为农村和县城的面源污染。考虑到山地径流暴涨暴落的特点^[13],本次研究在丹河流域牛村河段排污点下游 500 m 布设牛村监测断面,随后每隔约 0.5 km 分别布设下城公和北尹寨监测断面^[20],湿地公园为参照断面,河底桥为控制断面,图中支流为季节性排洪渠,监测时段为无水状态。

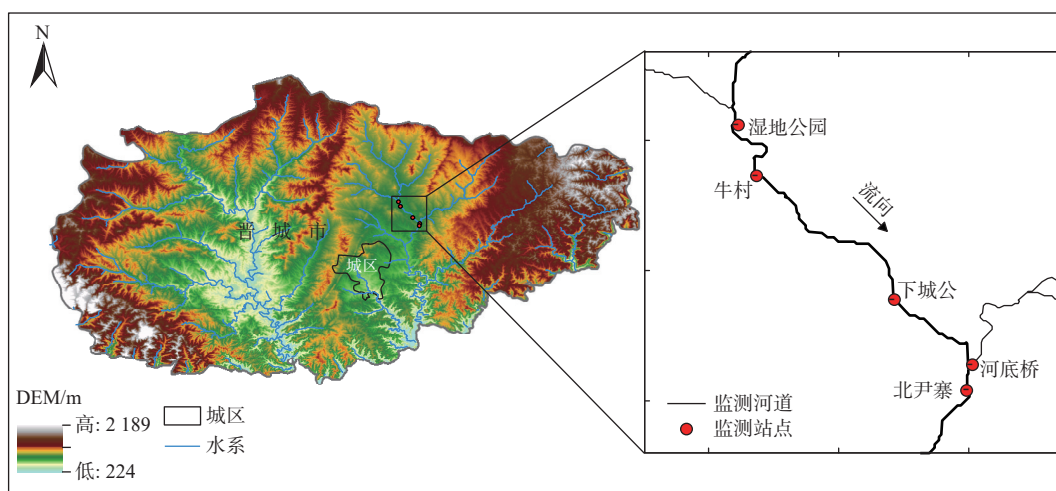


图1 研究区域概况

Fig. 1 Overview map of the study area

牛村河段岸线植物形成连续的带状分布,显示出高覆盖率,这对河岸的生态稳定性和生物多样性维持可能有积极作用。图2中灌木处于河岸较远的坡道上生长,而草本植物在更靠近水面的地方生长,

有助于减少水土流失和土壤污染物流入并提供生物栖息地。其河岸线植被分布有助于吸附水体污染物并对降解系数造成一定影响。



图2 研究河段监测现场

Fig. 2 Field monitoring diagram of the study reach

1.2 野外监测与室内检测

丹河5月中旬后进入汛期,考虑到汛期与非汛

期河道污染物降解会产生差异,采样时间为2023年3月至9月,共进行54次采样。非汛期时每间

隔 1 周进行集中采样,汛期根据洪水事件进行追踪采样,分别在洪水开始、峰值和退水阶段进行采样。通过断面间距和实测流速,计算下一断面的采样时间。采集的表层水样将转移至 3 个容积为 500 mL 的广口玻璃瓶中,分为 3 组进行平行实验,剔除异常值样本后取平均值。采集完成后,利用便携式水质检测仪现场测定水温、溶解氧(DO)、酸碱度(pH)、氧化还原电位(ORP)、电导率(EC)、盐度(PSU)。采集到的水样密封后放入 4 ℃ 以下冷藏箱保存,当天送往实验室进行检测分析。在实验室中,氨氮(NH₄⁺-N)的测定采用纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009),总氮(TN)的测定采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636—2012),硝酸盐氮(NO₃⁻-N)的测定采用紫外分光光度法(SL 84—1994),亚硝酸盐氮(NO₂⁻-N)的测定采用分光光度法(GB/T 7493—1987),化学需氧量(COD)的测定采用小型密封管法(ISO 15705—2002),五日生化需氧量(BOD₅)的测定采用电化学探头法(HJ 506—2009),总磷(TP)的测定采用钼酸铵分光光度法(GB/T 11893—1989),正磷酸盐(PO₄³⁻-P)的测定采用钼酸铵分光光度法(GB/T 11893—1989)。

1.3 数据处理与分析

现场水团追踪降解系数计算采用一级反应动力学模型推导式“两点法”和“多点法”^[15]。两点法公式为

$$K = \frac{86\ 400u}{x} \ln \frac{c_u}{c_d} \quad (1)$$

式中: K 为降解系数, d⁻¹; u 为平均流速, m/s; c_u 和 c_d 分别为上、下游污染物质量浓度, mg/L; x 为上下游断面之间的距离, m。

多点法公式为

$$K = 86\ 400u \left\{ \frac{m \sum_{i=1}^m x_i \ln c_i - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right) \left(\sum_{i=1}^m \ln c_i \right)}{\left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2 - m \sum_{i=1}^m x_i^2} \right\} \quad (2)$$

式中: x_i 为监测点至排污点的距离, m; c_i 为监测点的水质质量浓度, mg/L; m 为监测点的个数。

假设污染物在水体中的水平和垂直方向是均匀分布的,使用一维对流扩散模型推算下游污染物质量浓度^[21-23]。预测断面选取下城公断面,其预测污染物质量浓度数学方程为

$$\frac{\partial c_d}{\partial t} + u \frac{\partial c_d}{\partial x} = D \frac{\partial \left(\frac{\partial c_d}{\partial x} \right)}{\partial x} - Kc_d \quad (3)$$

$$D = 0.011 \frac{u^2 B^2}{H \sqrt{gHl}} \quad (4)$$

$$c_d = c_u e^{\frac{ux}{2D} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4KD}{86\ 400u^2}} \right)} \quad (5)$$

式中: t 为时间, d; D 为纵向扩散系数, m²/s; B 为河宽, m; H 为平均水深, m; g 为重力加速度, m/s²; l 为河道坡度, 无量纲; x 为上下游断面之间的距离, m。

根据预测质量浓度与实测质量浓度计算相对误差,当 E_R 越小时,预测值越接近观测值。通过相对误差 E_R 来评价模型计算中降解系数 K 的准确性。相对误差计算公式为

$$E_R = \frac{|c_p - c_o|}{c_o} \times 100\% \quad (6)$$

式中: c_p 为预测质量浓度, mg/L; c_o 为实测质量浓度, mg/L; E_R 为相对误差, %。

根据 Arrhenius 经验公式^[24]对污染物降解系数进行温度补偿修正,以减少温度这一变量对后续分析的影响。

$$K_T = K_{20} \cdot \theta^{(T-20)} \quad (7)$$

式中: K_T 为 T 时的污染物降解系数, d⁻¹; K_{20} 为 20 ℃ 时的污染物降解系数, d⁻¹; T 为水温, ℃; θ 为温度修正系数, 数值为 1.047。

将降解系数与不同环境变量进行相关性分析,确定不同降解系数的主要影响因素,利用回归分析建立主要影响因素的经验公式。

2 结果与分析

2.1 降解系数计算及误差分析

采用现场水团追踪两点法和多点法得出 NH₄⁺-N、TN、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、COD、BOD₅、TP 和 PO₄³⁻-P 的降解系数 K (NH₄⁺-N)、 K (TN)、 K (NO₃⁻-N)、 K (NO₂⁻-N)、 K (COD)、 K (BOD₅)、 K (TP) 和 K (PO₄³⁻-P), 结果见图 3。

图 3 中降解系数均在 5 月份后产生峰值且波动加剧,这可能是由于丹河 5 月进入汛期,流速和流量的变化对水质降解系数产生了影响。图 3 中 2 种方法得出的降解系数高度一致。后续采用多点法降解系数进行分析。

NH₄⁺-N、TN、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、COD、BOD₅、TP 和 PO₄³⁻-P 降解系数计算结果见表 1。其中 NH₄⁺-N、TP 和 PO₄³⁻-P 质量浓度预测值相对误差 E_R 偏大同时其降解系数偏大,且 NH₄⁺-N、TP 和 PO₄³⁻-P 质量浓度对比其他污染物质量浓度偏低。当质量浓度极低时,因无法充分混合,一级反应计算降解系数不能很好地描述分子驱动扩散的交换过程^[25]。由此分析污染物质量浓度低于某个阈值时会导致预测值误差增大。

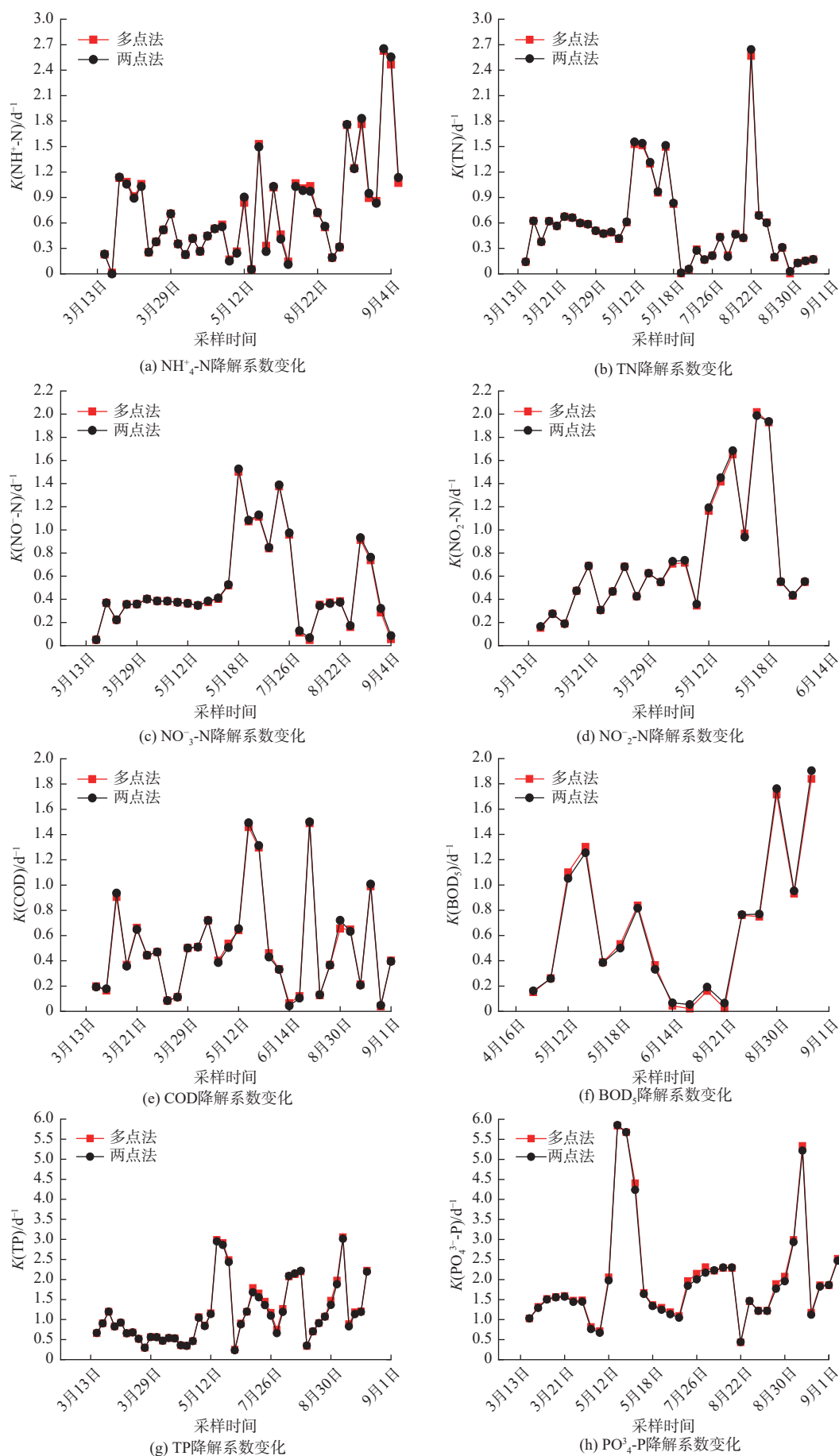


图3 降解系数 K 计算结果

Fig. 3 Calculation results of degradation coefficient (K) for two methods

表 1 不同污染物相对误差 E_R 与降解系数 K 计算结果

Tab. 1 The calculated results of the relative error (E_R) and degradation coefficient (K) for different pollutants

污染物	平均质量浓度 $c/(mg \cdot L^{-1})$		相对误差 $E_R/\%$	降解系数 K/d^{-1}	
	实测值	预测值	平均值±标准差	范围	平均值±标准差
NH_4^+-N	1.43	1.52	27.13±23.59	0.012–2.628	0.767±0.605
TN	5.02	4.84	6.46±5.29	0.004–2.567	0.580±0.517
$NO_3^- -N$	2.97	2.74	8.99±4.15	0.049–1.503	0.507±0.383
$NO_2^- -N$	0.10	0.09	16.26±12.48	0.153–2.018	0.751±0.533
COD	14.64	14.86	13.64±11.61	0.040–1.490	0.513±0.392
BOD_5	5.31	5.22	16.77±12.01	0.022–1.838	0.658±0.574
TP	0.07	0.08	38.37±51.65	0.249–3.057	1.169±0.750
$PO_4^{3-} -P$	0.05	0.06	47.93±43.53	0.431–5.839	2.037±1.304

一般认为相对误差 $E_R \leq 20\%$ 时,模型的模拟结果可接受^[26]。图 4 结果显示, NH_4^+-N 、TP 和 $PO_4^{3-}-P$ 质量浓度的预测值相对误差随阈值的增大而降低。当 NH_4^+-N 实测质量浓度 $c_0 \geq 0.60 \text{ mg/L}$ 时变化趋缓,其相对误差 E_R 为 10.25%; 当 TP 和 $PO_4^{3-}-P$ 实测质量

浓度 $c_0 \geq 0.04 \text{ mg/L}$ 时变化趋缓,其相对误差 E_R 分别为 7.10% 和 4.41%。结合表 1 结果得出,去除低于对应阈值污染物质量浓度后,所有污染物预测值相对误差 $E_R \leq 16.77\%$,降解系数计算结果相对合理。

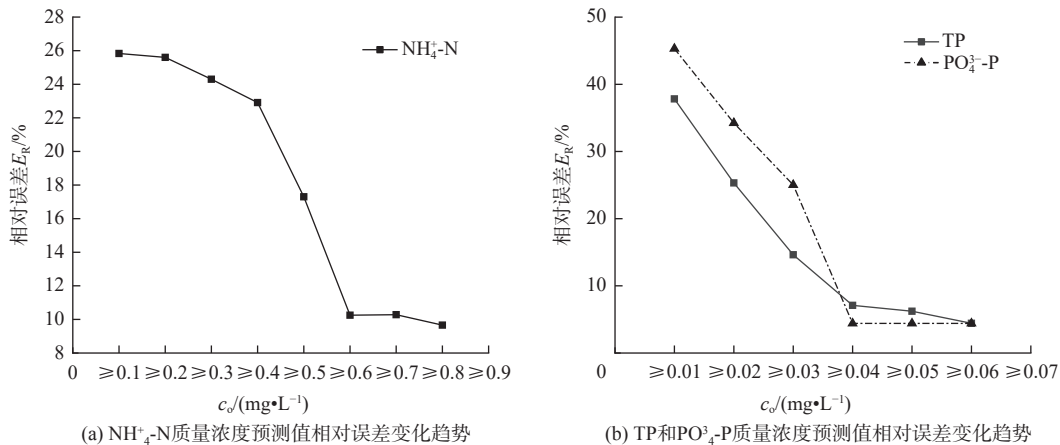


图 4 预测值相对误差 E_R 随实测质量浓度变化趋势

Fig. 4 Trend chart of relative error (E_R) of the predicted values with changes in the observed mass concentration

图 5 结果显示,降解系数温度补偿修正到 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 后,所有指标的降解系数 K_{20} 分布范围成收缩状,其平均值均有下降趋势。图 5 以平均值±标准差表示 NH_4^+-N 、TN、 $NO_3^- -N$ 、 $NO_2^- -N$ 、COD、 BOD_5 、TP 和 $PO_4^{3-}-P$ 的降解系数 K_{20} 分别为 (0.684±0.486)、(0.518±0.411)、(0.444±0.280)、(0.628±0.350)、(0.482±0.343)、(0.491±0.430)、(0.905±0.461) 和 (1.226±0.612) d^{-1} 。

2.2 降解系数与环境因子的相关性分析

采用 Pearson 相关性分析,将流速、流量、pH、ORP、DO 和 TDS 等水文水质指标与补偿修正后的降解系数进行分析。

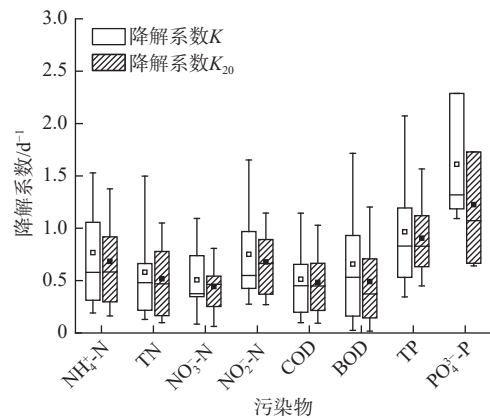


图 5 污染物降解系数 K 和 K_{20} 计算结果

Fig. 5 Calculation results for degradation coefficient K and K_{20}

图6为相关性热图,其结果显示,研究河段中pH与NO₃⁻-N、NO₂⁻-N和BOD₅降解系数呈显著负相关;ORP与TN、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N和PO₄³⁻-P降解系

数呈显著负相关;DO与TN和NO₃⁻-N降解系数呈显著正相关;DO与TP和PO₄³⁻-P降解系数呈显著负相关。

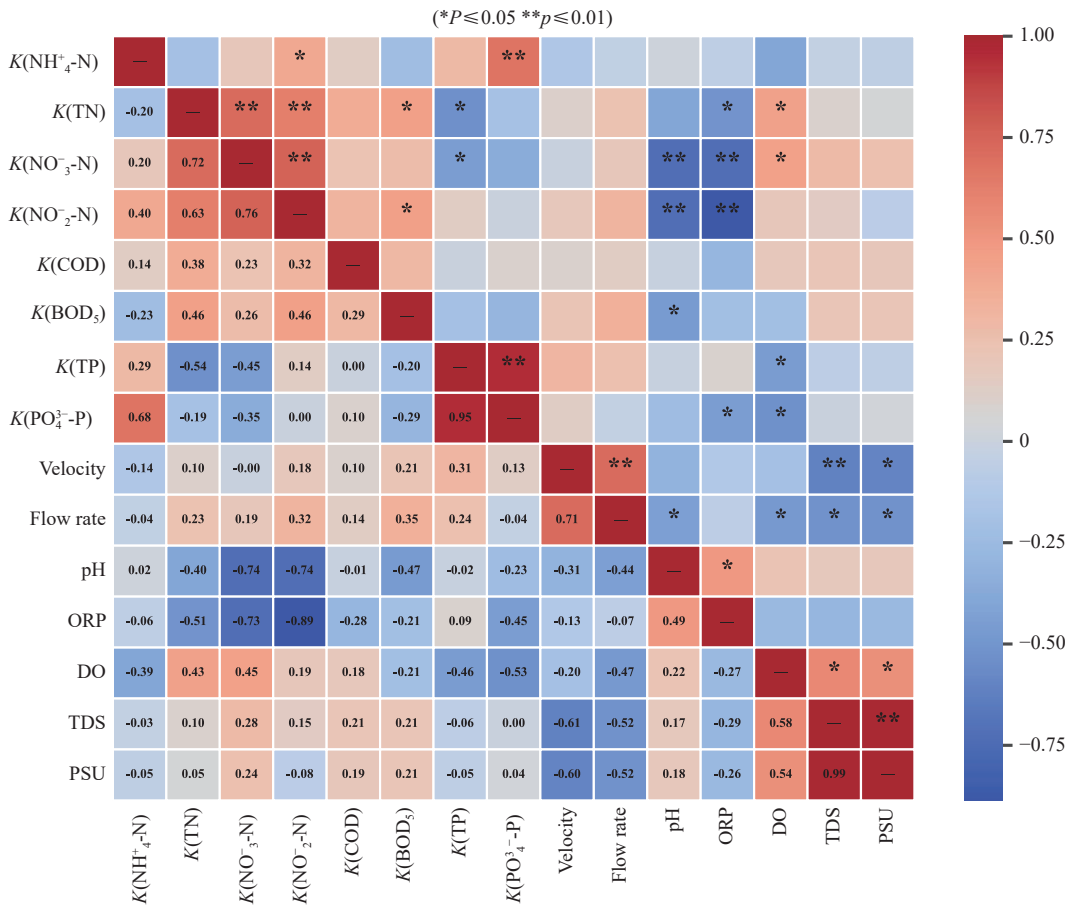


图6 环境因子与降解系数之间的相关性分析

Fig. 6 Correlation analysis between environmental factors and degradation coefficients

2.3 降解系数与水文条件的回归关系

图7(a)显示流速与K(TP)呈抛物线趋势,当流速为0.459 m/s时,降解系数达到最大值,其回归关系为 $y = -0.31 + 7.043x - 7.659x^2$ ($R^2 = 0.290$)。图7(b)显示流量与K(TP)呈抛物线趋势,当流量为2.726 m³/s

时,降解系数达到最大值,其回归关系为 $y = 0.329 + 0.779x - 0.143x^2$ ($R^2 = 0.195$)。K(BOD₅)的降解系数与流量的关系呈现先增后减的趋势,其回归关系为: $y = -0.86 + 0.535x - 0.082x^2$ ($R^2 = 0.208$)。

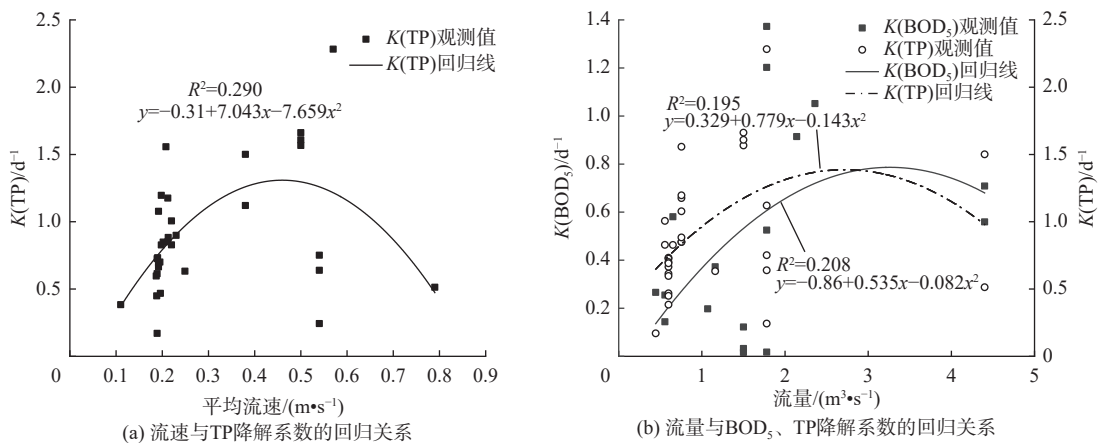


图7 降解系数与水文条件的回归关系

Fig. 7 Regression relationship between degradation coefficient and hydrological conditions

2.4 NH₄⁺-N、TN、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 降解系数的主要回归关系

由表 1 可知 NO₃⁻-N 平均质量浓度占 TN 平均质量浓度的 67.9%，为 TN 的主要组分。图 8(a) 显示 K(TN)、K(NO₂⁻-N) 随 K(NO₃⁻-N) 的增加而增加，其

回归关系分别为 $y=0.021+1.655x-0.535x^2$ ($p\leq 0.01$, $R^2=0.546$) 和 $y=-0.16+2.242x-0.933x^2$ ($p\leq 0.01$, $R^2=0.651$)。图 8(d) 显示 K(TN) 随 DO 的增加而增加，其回归关系为 $y=-0.31+0.104x$ ($p\leq 0.05$, $R^2=0.188$)。

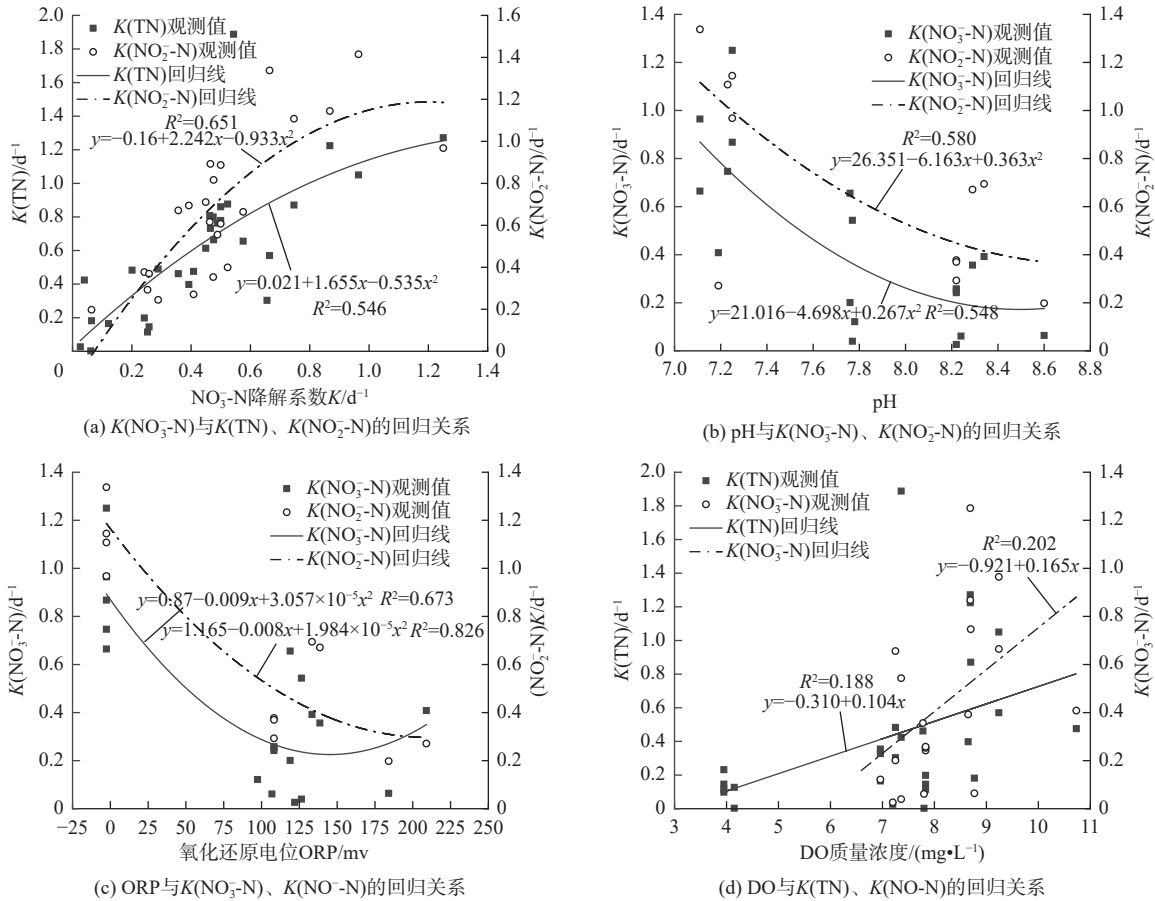


图 8 TN、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 降解系数的主要回归关系

Fig. 8 The main regression relationship of the degradation coefficients of TN, NO₃⁻-N, and NO₂⁻-N

图 6 显示 NH₄⁺-N 与环境因子无显著相关性，而 NO₃⁻-N 与 pH 和 ORP 呈现显著负相关，与 DO 呈现显著正相关。图 8(b) 显示 K(NO₃⁻-N) 随 pH 的增加而减少，其回归关系为 $y=21.016-4.698x+0.267x^2$ ($p\leq 0.01$, $R^2=0.548$)。图 8(c) 其回归关系为 $y=0.87-0.009x+3.057\times 10^{-5}x^2$ ($p\leq 0.01$, $R^2=0.673$)。K(NO₃⁻-N) 与 DO 呈显著正相关性，图 8(d) 其回归关系表现为： $y=-0.921+0.165x$ ($p\leq 0.05$, $R^2=0.202$)。

图 8(b) 显示 K(NO₂⁻-N) 随 pH 的增加而减少，其回归关系表现为： $y=26.351-6.163x+0.363x^2$ ($p\leq 0.01$, $R^2=0.580$)。图 8(c) 显示 K(NO₂⁻-N) 随 ORP 的增加而减少，其回归关系为 $y=1.165-0.008x+1.984\times 10^{-5}x^2$ ($p\leq 0.01$, $R^2=0.826$)。

2.5 BOD₅ 降解系数的主要回归关系

图 6 显示 pH 与 BOD₅ 呈显著负相关，图 9 显

示 K(BOD₅) 随 pH 的增加而降低，其回归关系为 $y=4.608-0.534x$ ($p\leq 0.05$, $R^2=0.221$)。

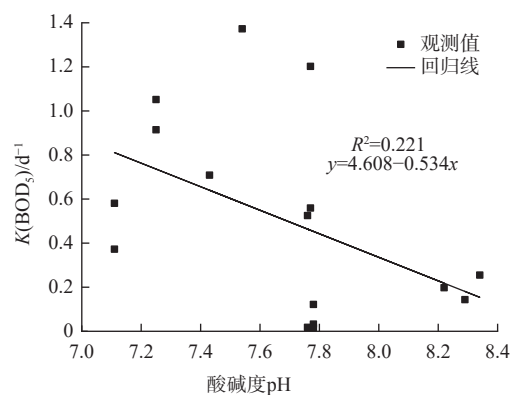


Fig. 9 Regression relationship between pH and BOD₅ degradation coefficients

2.6 TP和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 降解系数的主要回归关系

表1可知 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 平均质量浓度占TP平均质量浓度的81.9%,水体中TP的主要以 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的形式存在。图10(a)回归关系显示 $K(\text{TP})$ 和 $K(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 随DO的增加而降低, $K(\text{TP})$ 与DO回归关系为

$y=2.019-0.132x$ ($p\leq 0.05$, $R^2=0.215$)。 $K(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 与DO回归关系为 $y=3.494-0.321x$ ($p\leq 0.05$, $R^2=0.279$)。图10(b)显示 $K(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 随ORP的增加而降低,回归关系为 $y=2.969-0.016x$ ($p\leq 0.05$, $R^2=0.202$)。

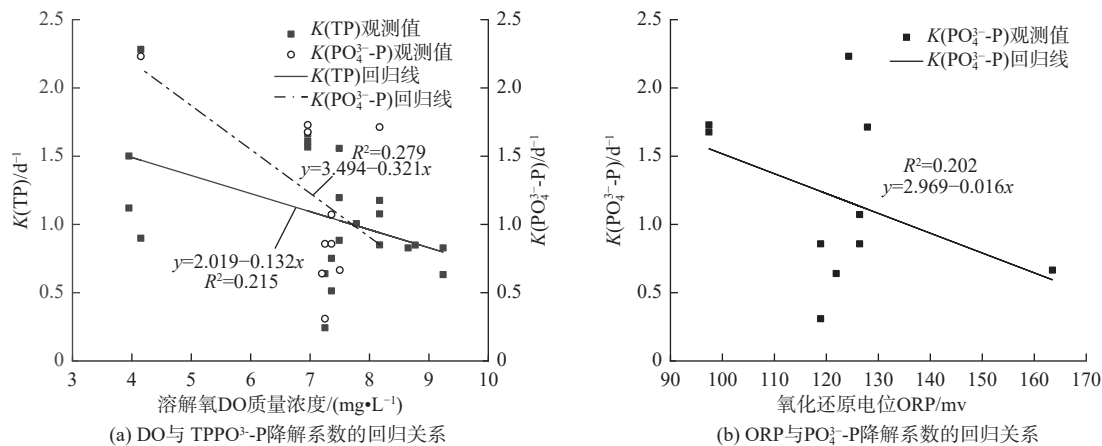


图10 TP和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 降解系数的主要回归关系

Fig. 10 The main regression relationship between TP and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ degradation coefficients

3 讨论

3.1 山地河流降解系数特性及误差分析

山地河流较大的垂直梯度压缩了河流水平生态特征,使得水文因素和温度的变化对降解系数的响应加剧。结果显示,相较于平原地区,山地河流降解系数偏高。国内外研究^[21-22]指出,降解系数受流速、温度以及污染物质量浓度等多种条件变化的影响,可能会出现偏高的现象。图3显示,降解系数在5月中旬汛期开始后出现峰值且波动增加,这使得部分降解系数增高。污染物质量浓度过低时,即使环境中污染物质量浓度变化量很小,计算时质量浓度比(c_t/c_0)变化差异仍会较大,进而导致降解系数结果增加,这解释了表1中低质量浓度污染物降解系数偏高的现象。山地气候的垂直变化率高^[13],使得河流汇流时对温度变化的响应更加显著,图5结果显示,经过温度修正补偿后,降解系数有明显降低的趋势。

表1结果显示, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TP和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 预测值相对误差 E_r 相较于其他污染物偏高。一级反应动力学模型能很好地描述化学交换过程,但在分子扩散驱动方面的模拟有所欠缺^[25]。当质量浓度极低时,因无法充分混合,一级反应动力学模型模拟结果误差增大。图4显示,预测值相对误差 E_r 随实测质量浓度阈值增大而降低,当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度高于

0.4 mg/L , TP和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 污染物实测质量浓度高于0.04 mg/L 后降解系数计算误差趋于稳定,处于合理范围内。

3.2 降解系数与水文条件的响应关系

山地河流存在坡降比大,汛期时河漫滩面积变化大的特点^[13]。丹河流速变化范围为0.11~0.79 m/s ,相较于平原地区,变化幅度较大^[16]。先前研究^[17]表明降解系数与水文水动力条件有良好的线性关系。图6中流量与流速呈显著正相关,流速和流量与 $K(\text{TP})$ 均呈抛物线关系,当流速和流量分别达到0.459 m/s 和2.726 m^3/s 时 $K(\text{TP})$ 达到最大值。在上升阶段,流量增大时增加了TP与河漫滩的接触面积,促进了TP的沉降吸附。在下降阶段,随着流速升高,TP在水体中停留时间缩减造成的影响超过接触面积增加带来的影响,导致降解系数降低^[16]。同时流速增加会加剧底泥扩散对TP的影响,图6中TDS对TP降解系数无显著相关,内源释放对TP的影响不显著。本研究中,河岸植被较丰富(见图2),流量变化时会增加与植被接触面积。图7(b)中 $K(\text{BOD}_5)$ 与流量呈先增后减的趋势。植物会促进水体中污染物的吸附和吸收,流量的增加会扩大水体与沿岸植被的接触面积,促进污染物的吸附降解。水文条件与降解系数之间存在一定的回归趋势,分析流速流量对降解系数的影响,对丹河的生态管理

以及水闸的生态调度方面可以提供一定的参考,具有一定的科学意义。但是由于研究时间较短,数据量可能还不够,导致决定系数 R^2 较低。

3.3 NH_4^+ -N、TN、 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 降解系数的主要影响因素

丹河流域 TN 主要以 NO_3^- -N 的形式存在,一般认为 NO_3^- -N 占 TN 比例高的水体自净能力较强^[27]。图 8(a) 中 $K(\text{TN})$ 和 $K(\text{NO}_2^-$ -N) 随 $K(\text{NO}_3^-$ -N) 的增加而增加, TN 降解过程也主要与 NO_3^- -N 降解相关。先前研究^[28]表明, DO 与硝化速率有关。图 8(d) 显示在一定范围内 $K(\text{TN})$ 和 $K(\text{NO}_3^-$ -N) 随 DO 的增加而增加,其结果表明在研究区域内 DO 的增加主要是促进 NO_3^- -N 和 TN 的降解。

生物降解 NH_4^+ -N 的机理包括浮游植物吸收和微生物的新陈代谢^[29]。研究河段浮游植物较少, $K(\text{NH}_4^+$ -N) 主要受硝化过程影响。先前研究表明,生物降解过程中降解系数随质量浓度的增大而减小^[16]。当 NH_4^+ -N 质量浓度小于 60 mg/L 时,硝化作用不会受到抑制^[30],研究河段 NH_4^+ -N 质量浓度均小于 60 mg/L,其质量浓度变化对 $K(\text{NH}_4^+$ -N) 的影响有限。

NO_3^- -N 是 TN 的主要组分,图 6 中 NO_3^- -N 与 pH、ORP 和 DO 呈现显著相关。先前研究^[28]指出 ORP 在硝化过程中与 NO_3^- -N 成正比,反硝化过程中与 NO_3^- -N 成反比。图 8(c) 显示,河道中 $K(\text{NO}_3^-$ -N) 随 ORP 的增加而降低,由此得出 ORP 对 $K(\text{NO}_3^-$ -N) 影响主要发生在硝化过程中。图 8(d) 显示 $K(\text{NO}_3^-$ -N) 会随 DO 增加而升高。结果表明研究水体中 DO 的变化范围内,DO 主要影响硝化反应中 NO_3^- -N 的降解。pH 的变化会影响硝化反硝化过程中微生物酶的活性,图 8(b) 中 $K(\text{NO}_2^-$ -N) 和 $K(\text{NO}_3^-$ -N) 随 pH 的增加而减少。结果表明研究水体中 pH 的变化主要影响硝化反应中 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 的降解。

NO_2^- -N 作为硝化过程中的中间产物其降解系数的影响因素也多与该过程相关^[31]。因此,图 6 中 NO_2^- -N 降解系数与 NH_4^+ -N、TN、 NO_3^- -N 降解系数均呈显著正相关。先前研究^[32]指出 ORP 在促进硝化反应进行,抑制反硝化反应过程。在图 6 中 $K(\text{NO}_2^-$ -N) 与 ORP 成负相关。图 8(c) 显示,河道中 NO_2^- -N 的降解随 ORP 的增加而减缓,结果表明在研究河段中 ORP 对 $K(\text{NO}_2^-$ -N) 影响主要发生在硝化过程中。

3.4 BOD_5 降解系数主要影响因素

BOD_5 降解系数通常用来描述微生物作用下水体有机污染物的降解过程。图 6 可以看到 pH 与

BOD_5 呈显著负相关,图 9 中 $K(\text{BOD}_5)$ 随 pH 的增加而降低。pH 值变化影响污染物降解过程中的生化反应^[33]。结果表明偏酸性环境更有利于微生物对污染物的降解。

3.5 TP 和 PO_4^{3-} -P 降解系数主要影响因素

磷在水体中的降解主要以沉降的方式富集在河道底泥和河岸土壤,并通过水生植物、微生物及水生动物的吸附或吸收,最终以沉积或食物链传导排出水体实现降解^[34]。 PO_4^{3-} -P 形式存在的磷可直接被水生动物、植物根系吸收利用^[35]。本次研究样本中,TP 主要以 PO_4^{3-} -P 的形式存在,其 TP 的降解系数的影响主要和 PO_4^{3-} -P 的降解相关。图 10(a) 显示 $K(\text{TP})$ 和 $K(\text{PO}_4^{3-}$ -P) 随 DO 的增加而降低。水文条件会改变污染物与微生物或颗粒之间的接触概率,以及影响溶解氧质量浓度,使污染物降解受到影响^[36-37]。根据前文结论得出,水文条件变化共同影响了 DO 变化和磷的降解。DO 的增加会促进微生物的生长富集,促进底泥中有机磷转化为无机磷的形式释放^[38],转化后的可溶性磷酸盐能被植物根系直接吸收^[39],虽短期内 DO 增高会导致磷的质量浓度升高,但长远来看 DO 的增加更有助于河道植被对磷的吸收。铁氧化循环是控制底泥中磷释放的关键因素^[40],图 10(b) 显示 $K(\text{PO}_4^{3-}$ -P) 随 ORP 的增加而降低,ORP 通过影响铁氧化物反应过程进而影响磷的降解过程。

4 结论

在丹河牛村河段进行多点位实验,采用现场水团追踪法对 NH_4^+ -N、TN、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、COD、 BOD_5 、TP 和 PO_4^{3-} -P 降解系数进行了测算。相较于平原地区,山地河流的水质降解系数偏高,降解系数对水文条件和温度变化的响应更为强烈。

当低于一定质量浓度阈值后,一级动力学模型不能很好地模拟分子的扩散驱动,随质量浓度阈值升高预测值误差呈下降趋势。通过对预测质量浓度相对误差分析,得出当 NH_4^+ -N 实测质量浓度 ≥ 0.60 mg/L 时,预测值误差为 10.25%,TP 和 PO_4^{3-} -P 实测质量浓度 ≥ 0.04 mg/L 时,预测值误差分别为 7.10% 和 4.41% 模拟结果可接受。

丹河水质降解系数的主要影响因素为 pH、ORP 和 DO,流速和流量与 TP 降解系数均呈抛物线关系,当流速和流量分别达到 0.459 m/s 和 2.726 m^3/s 时 TP 衰减效果最好。研究结果对丹河的水质管理具

有指导意义,为理解山地河流污染物降解过程以及闸坝生态调度提供参考。

参考文献:

- [1] 伍中航,孙海龙,冯镜洁,等.连续水闸对河流 COD 容量的影响 [J]. *湖泊科学*, 2023, 35(1): 216-223. DOI: 10.18307/2023.0115.
- [2] 孙玉莹,陈炼钢,陈少颖,等.基于动态模型的湖库水环境容量影响因素重要性解析 [J]. *水资源与水工程学报*, 2023, 34(5): 98-105. DOI: 10.11705/j.issn.1672-643X.2023.05.11.
- [3] 陈炼钢,孙玉莹,叶兴平,等.考虑大气沉降的湖库分区动态水环境容量精细解析 [J]. *水资源保护*, 2023, 39(1): 174-180. DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2023.01.023.
- [4] 黄振华,邵志平,史新明,等.义乌岩口水库富营养化综合评价及水环境容量分析 [J]. *环境科学*, 2024, 45(12): 7073-7081. DOI: 10.13227/j.hj.kx.202311085.
- [5] 张培培,吴艺帆,庞树江,等.再生水补给河流北运河 COD_{Cr} 降解系数变化及影响因素 [J]. *湖泊科学*, 2019, 31(1): 99-112. DOI: 10.18307/2019.0110.
- [6] 张强,刘巍,杨霞,等.汉江中下游流域污染负荷及水环境容量研究 [J]. *人民长江*, 2019, 50(2): 79-82. DOI: 10.16232/j.cnki.1001-4179.2019.02.015.
- [7] 孙磊,马巍,蔡昕,等.基于 MIKE21 模型的普者黑湖水环境数值模拟研究 [J]. *水利水电技术(中英文)*, 2022, 53(1): 153-165. DOI: 10.13928/j.cnki.wrahe.2022.01.015.
- [8] 徐兆静.基于一维水质模型的平原河网水环境容量计算 [J]. *人民黄河*, 2021, 43(增刊 2): 113-114. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1379.2021.S2.045.
- [9] 冯帅,李叙勇,邓建才.太湖流域上游河网污染物降解系数研究 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(9): 3127-3136. DOI: 10.13671/j.hj.kxxb.2016.0028.
- [10] 刘儒雪,徐洪斌,黄善恒,等.浅丘山区中小型尾水补给河道降解能力测算与水质预测 [J]. *水电能源科学*, 2021, 39(4): 48-51.
- [11] 李琼,龚珺夫,王洪心,等.湿润地区山区小流域水文模型应用与比较 [J]. *南水北调与水利科技(中英文)*, 2020, 18(4): 81-86. DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdqk.2020.0074.
- [12] 杜军凯.考虑垂直地带性的山区分布式水文模拟与应用 [D]. 北京:中国水利水电科学研究院, 2019.
- [13] 陆文,唐家良,章熙锋,等.山地流域水文模拟研究进展与展望 [J]. *山地学报*, 2020, 38(1): 50-61. DOI: 10.16089/j.cnki.1008-2786.000490.
- [14] ŠAULYS V, SURVILĖ O, STANKEVIČIENĖ R. An assessment of self-purification in streams [J]. *Water*, 2019, 12(1): 87. DOI: 10.3390/w12010087.
- [15] 和兵,马一鸣,王孟茹,等.水体自净能力的量化评估方法论述 [C]//河海大学,南阳市人民政府,南阳师范学院,等. 2022(第十届)中国水生态大会论文集.河南省郑州生态环境监测中心;郑州大学生态与环境学院;郑州大学综合设计研究院有限公司, 2022: 8. DOI:10.26914/c.cnkihy.2022.039671.
- [16] 冯帅,李叙勇,邓建才.平原河网典型污染物生物降解系数的研究 [J]. *环境科学*, 2016, 37(5): 1724-1733. DOI: 10.13227/j.hj.kx.2016.05.017.
- [17] 盛丰,冯天国,王福科,等.浏阳河长沙段 COD_{Mn}、NH₃-N 和 TP 降解系数研究 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(2): 669-676. DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2021.0077.
- [18] 张宇,赵新磊.晋城市丹河流域水环境特征及污染负荷来源解析 [J]. *水利技术监督*, 2023, 31(7): 170-174. DOI: 10.3969/j.issn.1008-1305.2023.07.047.
- [19] 岳江,王红霞,王馨茹,等.山西省 7 条河的流域水生生态承载力评估 [J]. *南水北调与水利科技(中英文)*, 2023, 21(6): 1235-1248. DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdqk.2023.0122.
- [20] 金思凡,初京刚,李昱,等.南水北调中线工程水质监测站点布设研究 [J]. *中国农村水利水电*, 2021(1): 162-168. DOI: 10.3969/j.issn.1007-2284.2021.01.029.
- [21] 刘洁,陈昊辉,张丰帆,等.基于改进遗传算法的河流水质模型多参数识别 [J]. *东北农业大学学报*, 2020, 51(1): 73-82. DOI: 10.19720/j.cnki.issn.1005-9369.2020.01.009.
- [22] HAMA SALIH N Y, MOHAMMAD A O, MOHAMMED F O. Study on the self-purification of Tanjaro River [J]. *Tikrit Journal for Agricultural Sciences*, 2021, 21(4): 54-62. DOI: 10.25130/tjas.21.4.7.
- [23] GUO J, WANG L, YANG L, et al. Spatial-temporal characteristics of nitrogen degradation in typical rivers of Taihu Lake basin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 136456. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136456.
- [24] 王超,贾庆林,裴中平,等.南水北调中线总干渠典型渠段水体自净能力研究 [J]. *南水北调与水利科技(中英文)*, 2020, 18(3): 127-141. DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdqk.2020.0057.
- [25] ORDINOLA A, ÖZARSLAN E, BAI R, et al. Limitations and generalizations of the first order kinetics reaction expression for modeling diffusion-driven exchange: Implications on NMR exchange measurements [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2024, 160(8): 084701. DOI: 10.1063/5.0188865.
- [26] 熊鸿斌,冯晨潇.基于 MIKE11 的合流制截流倍数优化 [J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2023, 46(3): 371-377. DOI: 10.3969/j.issn.1003-5060.2023.

- 03.014.
- [27] TERESHINA M, ERINA O, SOKOLOV D, et al. Nutrient dynamics along the Moskva River under heavy pollution and limited self-purification capacity[J]. *E3S Web of Conferences*, 2020, 163: 05014. DOI: [10.1051/e3sconf/202016305014](https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016305014).
- [28] 陈宏, 王泓, 吴敏, 等. 淡水湿地生态系统中微生物驱动氮转化过程研究进展 [J]. *水利学报*, 2020, 51(2): 158-168. DOI: [10.13243/j.cnki.slxb.20190592](https://doi.org/10.13243/j.cnki.slxb.20190592).
- [29] WANG S, PI Y, SONG Y, et al. Hotspot of dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) process in freshwater sediments of riparian zones[J]. *Water Research*, 2020, 173: 115539. DOI: [10.1016/j.watres.2020.115539](https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115539).
- [30] 尚韵依, 李治龙, 孙立宇, 等. 湟水河西宁段水体和沉积物中氮素转化关键过程与影响因素分析 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2023, 59(1): 92-104. DOI: [10.13209/j.0479-8023.2022.122](https://doi.org/10.13209/j.0479-8023.2022.122).
- [31] 薛意, 陈荣, 邢保山, 等. 厌氧氨氧化: 理论和工艺发展概述(代序言)[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(2): 375-380. DOI: [10.12030/j.cjee.202201175](https://doi.org/10.12030/j.cjee.202201175).
- [32] 王晶晶, 李雅慧, 李海明, 等. 天津某水库无机氮分布规律 [J]. *南水北调与水利科技(中英文)*, 2020, 18(6): 116-121. DOI: [10.13476/j.cnki.nsbdqk.2020.0122](https://doi.org/10.13476/j.cnki.nsbdqk.2020.0122).
- [33] ZHOU S, XIA C, HUANG T, et al. Seasonal variation of potential denitrification rate and enhanced denitrification performance via water-lifting aeration technology in a stratified reservoir: A case study of Zhoucun Reservoir[J]. *Chemosphere*, 2018, 211: 1123-1136. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2018.08.043](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.043).
- [34] 毛珊珊, 张秋英, 李曹乐, 等. 小东江水系河流沉积物磷素赋存形态及其环境意义 [J/OL]. *农业资源与环境学报*, 1-14 [2024-06-24]. DOI: [10.13254/j.jare.2023.0755](https://doi.org/10.13254/j.jare.2023.0755).
- [35] YANG P, YANG C, YIN H. Dynamics of phosphorus composition in suspended particulate matter from a turbid eutrophic shallow lake (Lake Chaohu, China): Implications for phosphorus cycling and management[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 741: 140203. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.140203](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140203).
- [36] IZADI P, IZADI P, ELDYASTI A. Understanding microbial shift of enhanced biological phosphorus removal process (EBPR) under different dissolved oxygen (DO) concentrations and hydraulic retention time (HRTs)[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2021, 166: 107833. DOI: [10.1016/j.bej.2020.107833](https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107833).
- [37] HUANG W, MA W, LIU X, et al. Numerical study of hydrodynamics and water quality in Qinhuangdao coastal waters, China: Implication for pollutant loadings management[J]. *Environmental Modeling & Assessment*, 2021, 26(1): 63-76. DOI: [10.1007/s10666-020-09715-9](https://doi.org/10.1007/s10666-020-09715-9).
- [38] YANG H, CHANG Y, DONG X, et al. The coupled effect of sediment resuspension and microbiota on phosphorus release and transformation in a simulated aquatic ecosystem[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 57: 104653. DOI: [10.1016/j.jwpe.2023.104653](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104653).
- [39] LIU Q, WANG X, ZHOU J, et al. Phosphorus deficiency promoted hydrolysis of organophosphate esters in plants: Mechanisms and transformation pathways[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(14): 9895-9904. DOI: [10.1021/acs.est.1c02396](https://doi.org/10.1021/acs.est.1c02396).
- [40] GAO L, LI R, LIANG Z, et al. Remobilization mechanism and release characteristics of phosphorus in saline sediments from the Pearl River Estuary (PRE), South China, based on high-resolution measurements[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703: 134411. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2019.134411](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134411).

Degradation coefficient of water quality in Dan River based on water mass tracking method

LIN Qiucheng¹, CHEN Libin¹, REN Huanlian², DING Sen³

(1. School of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan 430100, China; 2. Changzhi Hydrological and Water Resources Survey Station, Changzhi 046000, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Degradation coefficients are important parameters in water quality models and are commonly used to describe pollutant contents attenuation rate. The research on degradation coefficients primarily focuses on large rivers and plain river networks. There are few quantitative studies on the variability of degradation coefficients in mountain rivers and the calculation errors caused by excessively low pollutant contents. The Dan River, part of the

Qin River system in the Yellow River basin, is mountainous and, its watershed is dotted with numerous villages and towns, and the disordered discharge of agricultural and domestic sewage has caused severe non-Point source pollution, creating an urgent need for research on water quality degradation coefficients in mountain rivers.

To elucidate the variability of pollutant degradation coefficients in mountain rivers, in-situ water mass tracking was used for field monitoring of the Niucun section of the Dan River to elucidate the variability of pollutant degradation coefficients in mountain rivers. Based on this, the "two-Point method" and "multi-Point method" derived from the first-order reaction kinetics model were used to calculate the degradation coefficients of different pollutants. A one-dimensional advection-diffusion model was used to calculate pollutant prediction values, and the relative error of prediction values was quantitatively studied to evaluate the errors in the calculation process of degradation coefficients. To analyze the impact mechanisms of degradation coefficients in the environment, and to explore the differences in the response mechanisms of mountain river water quality degradation coefficients to different environmental factors compared to plain areas regression and correlation analyses were conducted to understand the relationship between the degradation coefficients and environmental factors in the study area.

The results showed that the degradation coefficients calculated for ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) in the Niucun section of the Dan River were $(0.684\pm 0.486) \text{ d}^{-1}$, for total nitrogen (TN) were $(0.518\pm 0.411) \text{ d}^{-1}$, for nitrate nitrogen ($\text{NO}_3^-\text{-N}$) were $(0.444\pm 0.280) \text{ d}^{-1}$, for nitrite nitrogen ($\text{NO}_2^-\text{-N}$) were $(0.628\pm 0.350) \text{ d}^{-1}$, for chemical oxygen demand (COD) were $(0.482\pm 0.343) \text{ d}^{-1}$, for five-day biochemical oxygen demand (BOD_5) were $(0.491\pm 0.430) \text{ d}^{-1}$, for total phosphorus (TP) were $(0.905\pm 0.461) \text{ d}^{-1}$, and for orthophosphate ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) were $(1.226\pm 0.612) \text{ d}^{-1}$. Threshold analysis revealed that when the mass concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N} \geq 0.6 \text{ mg/L}$, and the mass concentrations of TP and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P} \geq 0.04 \text{ mg/L}$, the prediction value mass concentration calculation error tends to slow down and remains within a reasonable range. Correlation and regression analyses showed that the main influencing factors for the degradation coefficients were water temperature, potential of hydrogen (pH), oxidation-reduction potential (ORP), and dissolved oxygen (DO). By analyzing the response relationship of hydrological factors to degradation coefficients, it was found that the contact area between the pollutants and the riverbank increased when the flow rate was less than 2.726 m/s , causing the TP degradation coefficient to increase with flow rate. When the flow speed exceeded 0.459 m/s , the residence time of the pollutants on the river surface decreased, causing the TP degradation coefficient to decrease with increasing flow speed.

It is concluded that the greater vertical gradient in mountainous areas compresses the horizontal ecological characteristics of rivers, causing the ecological processes in mountain rivers to respond more intensely to hydrological conditions and temperature changes than in flat areas. Compared to plain areas, the water quality degradation coefficients in mountain rivers are higher. Through quantitative analysis of the relative error of prediction values, it was found that below a certain threshold mass concentration, the first-order kinetics model could not simulate molecular diffusion effectively, leading to increased error in the calculation of degradation coefficients. Above a certain mass concentration threshold, the error fluctuations in the calculation results of the degradation coefficients by the first-order kinetics model tended to stabilize and were acceptable. In the Dan River basin, the degradation effect of total phosphorus (TP) was best under moderate flow speeds. The research results are of great significance for the water quality management of the Dan River, providing a reference for understanding the degradation process of pollutants in mountainous rivers and the ecological regulation of dams and gates.

Key words: degradation coefficient; mountainous river; water mass tracking method; Dan River; water quality parameter; self-Purification capacity