|  |  |
| --- | --- |
| ICS  | 13.060.01 |
| CCS  |

|  |
| --- |
|   |

Z 00 |

团体标准

T/CSES XXXX—XXXX

地表水环境溶解氧异常成因诊断技术指南

Technical guideline for diagnosing causes of abnormal dissolved oxygen in surface water environments

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

中国环境科学学会  发布

目次

[前言 II](#_Toc77263522)

[1 范围 1](#_Toc77263524)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc77263525)

[3 术语和定义 1](#_Toc77263526)

[4 总体要求 2](#_Toc77263530)

[4.1 诊断原则 2](#_Toc77263527)

[4.2 诊断流程 2](#_Toc77263528)

[5 数据资料收集 3](#_Toc77263534)

[5.1 数据范围 3](#_Toc77263535)

[5.2 数据整合与质量控制 3](#_Toc77263537)

[6 DO异常判定标准 3](#_Toc77263538)

[7 DO异常成因诊断 3](#_Toc77263538)

[7.1 溶解氧饱和度计算 3](#_Toc77263539)

[7.2 水体复氧测定 4](#_Toc77263540)

[7.3 水体耗氧测定 5](#_Toc77263540)

[7.4 水体DO异常成因诊断 7](#_Toc77263540)

[附录A （资料性） 大气复氧系数计算方法 9](#_Toc188279181)

[参考文献 10](#_Toc188279182)

1. 前言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由浙江工商大学提出。

本文件由中国环境科学学会归口。

本文件起草单位：浙江工商大学、中国环境科学研究院、浙江农林大学、北京科技大学、中国环境监测总站、大连理工大学、中国科学院大气物理研究所。

本文件主要起草人：\*\*\*\*。

地表水环境溶解氧异常成因诊断技术指南

* 1. 范围

本文件规定了地表水环境溶解氧（DO）异常成因诊断的总体要求、数据资料收集、DO异常判定标准以及DO异常成因诊断方法。

本文件适用于地表水环境DO异常成因诊断与分析。

* 1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 3838 地表水环境质量标准

GB 3839 制定地方水污染排放标准的技术原则与方法

HJ 2.3 环境影响评价技术导则 地表水环境

HJ 505 水质 五日生化需氧量（BOD5）的测定 稀释与接种法

HJ 506 水质 溶解氧的测定 电化学探头法

HJ 596.1 水质 词汇 第一部分

HJ 596.2 水质 词汇 第二部分

HJ 596.3 水质 词汇 第三部分

HJ 630 环境监测质量管理技术导则

SL 354 水质 初级生产力测定——“黑白瓶”测氧法

* 1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

* + 1.

地表水 surface water

存在于陆地表面的河流（江河、运河及渠道）、湖泊、水库等地表水体以及入海河口和近岸海域。

[来源：HJ 2.3-2018, 3.1]

溶解氧 dissolved oxygen

溶解氧指溶解在水中的分子态氧，通常记作 DO，用每升水中氧的毫克数和饱和百分率表示。溶解氧的饱和含量与空气中氧的分压、大气压、水温和水质有密切的关系。

[来源：HJ 506-2009, 3]

* + 1.

溶解氧异常 dissolved oxygen anomaly

因受背景值、自然来源、人为活动等影响，导致地表水溶解氧浓度偏低现象，通常表现为溶解氧浓度持续偏低或不符合水体功能区目标要求。

* + 1.

氧饱和值 oxygen saturation value

与大气（天然系统）或纯氧（纯氧废水处理系统）处于平衡的溶解氧浓度。它随温度、氧分压和盐度而变化。

[来源：HJ 596.3-2010, 2.95]

溶解氧饱和度 dissolved oxygen saturation

指水中实际溶解氧浓度与该水体的饱和溶解氧浓度的比率，通常以百分比表示。

* + 1.

生化需氧量 biochemical oxygen demand，BOD

在特定条件下，水中的有机物和无机物进行生物氧化时所消耗溶解氧的质量浓度。

[来源：HJ 596.2-2010, 2.96]

* + 1.

底泥耗氧量 sediment oxygen demand，SOD

由底泥沉积物氧化和生物呼吸作用引起的上层水体DO的消耗速率，一般以单位表面积底泥在单位时间内消耗的DO量表示。

硝化 nitrification

藉细菌氧化含氮物质。氧化的中间产物为亚硝酸盐，最终产物为硝酸盐。

[来源：HJ 596.1-2010, 2.69]

* 1. 总体要求
		1. 诊断原则
			1. 科学性

诊断方法应基于科学原理和数据分析，确保结果的准确性和可靠性。

* + - 1. 系统性

诊断流程应涵盖从初步筛查到详细分析的各个环节，形成完整的诊断体系。

* + - 1. 实用性

诊断方法和技术应具有实际可操作性，并能有效应对水体中的DO异常问题。

* + - 1. 客观性

诊断应依赖现场数据、监测站数据和实验结果进行，确保结论基于真实数据，减少主观判断的影响。

* + 1. 诊断流程

DO异常诊断技术流程通常包括以下步骤：（1）数据资料收集；（2）DO异常判定；（3）DO异常成因诊断。技术流程如图1所示。



图1 DO异常诊断技术流程

* 1. 数据资料收集
		1. 数据范围
			1. 包括但不限于以下水质、气象水文和地形地貌数据指标：DO、pH值、水温、盐度、高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮、浊度、叶绿素、海拔高程等。
			2. 数据来源：水质数据应来自地表水水质自动监测数据、现场监测结果和实验室分析结果；气象水文数据应来源于气象站、水文站、现场监测设备；高程数据应包括地形图和实地调查结果。
			3. 现场取样应按照标准化采样方法进行，以确保样品的代表性和准确性。记录每次取样的水质指标值、采样时间和地点，确保数据的时效性和完整性。
			4. 海拔数据应以米（m）为单位，表示测量点相对于海平面的高度。
		2. 数据整合与质量控制
			1. 数据处理确保数据符合HJ 630并形成完整的数据集。
			2. 建立数据管理系统，确保数据的存储、备份和检索的安全性与有效性。
			3. 对收集的数据进行校验，以确保数据的准确性和可靠性。
	2. DO异常判定标准

当监测点DO日均值浓度低于GB 3838中规定的相应水功能区目标水质类别对应的标准值时，判定为DO异常。

* 1. DO异常成因诊断
		1. 溶解氧饱和度计算
			1. 氧饱和值计算
				1. 对于河流，氧饱和值（DOf）的计算公式为：

 $DO\_{f}=\frac{468}{T+31.6}×\left(1-\frac{h}{51453.64}\right)^{6.171112}$ (1)

式中：

DOf——氧饱和值，mg/L；

T*——*水温，℃；

h——海拔，m。

* + - * 1. 对于盐度较高的湖泊、水库、入海河口及近岸海域，DOf的计算公式为：

 $DO\_{f}=\frac{491-2.65S}{T+33.5}×\left(1-\frac{h}{51453.64}\right)^{6.171112}$ (2)

式中：

DOf——氧饱和值，mg/L；

S*——*实用盐度符号，量纲一；

T*——*水温，℃；

h——海拔，m。

* + - 1. 溶解氧饱和度计算

溶解氧饱和度（DOS）的计算公式为：

 $DO\_{s}=\left(\frac{DO}{DO\_{f}}\right)×100\%$ (3)

式中：

DOS——溶解氧饱和度，%；

DO——溶解氧实测浓度，mg/L；

DOf——氧饱和值，mg/L。

* + 1. 水体复氧测定
			1. 大气复氧计算
				1. 有三种测量大气复氧系数（K2）的基本方法，包括DO平衡法，干扰平衡法和示踪剂法。气体示踪法通过追踪气体流动来研究气体迁移，DO平衡法通过测量水体DO变化评估水体健康状况，而干扰平衡法则通过施加干扰观察系统恢复过程来研究系统稳定性。此外，还有常见的公式法，其中最常用的是以河流流速和水深为基本参数的公式，公式的表达式如下：

 $K\_{2}=c×\frac{u^{n}}{H^{m}}$ (4)

式中：

K2——大气复氧系数，d-1；

u——断面平均流速，m/s；

H——断面平均水深，m；

c、m、n——经验系数。

注：对于研究河流，如果已有经验系数，可直接应用公式法进行计算；如果缺乏经验系数，则需要先通过测量法测得K2，再结合水体条件拟合出经验系数，以便在后续应用中直接使用公式法进行快速计算。

* + - * 1. 大气复氧量（AR）计算公式为：

 $AR=K\_{2}×（DO\_{sat}-DO）×h×1000$ (5)

式中：

AR——大气复氧量，mg/(m2·d)；

K2——复氧系数，d-1；

DOf—氧饱和值，mg/L；

DO*——*溶解氧实测浓度，mg/L；

h——水深，m。

* + - 1. 光合作用复氧测定
				1. 测定原理：用于测定光合作用过程中水体复氧的速率（主要针对浮游植物和光合生物）。采用“黑白瓶”法进行测定，此方法基于藻类及其他光合生物在光合作用过程中利用光能合成有机物并释放氧气的原理。
				2. 测定方法具体参照SL 354。
				3. 计算方法：光合作用复氧量(PSN)为白瓶中DO与黑瓶DO的差值，表示水体通过光合作用增加的氧气量。
		1. 水体耗氧测定
			1. 水生生物呼吸耗氧测定
				1. 测定原理、测定方法同7.2.2。
				2. 计算方法：呼吸作用耗氧量(RSE）为初始瓶DO与黑瓶DO的差值，体现水体中生物代谢消耗氧气量。
			2. 生化耗氧测定
				1. 测定原理：生化耗氧（BOD）是水体中微生物分解有机物时消耗的氧气量，可分为含碳有机物生化耗氧（CBOD）和硝化耗氧(NBOD)两阶段。含碳有机物生化耗氧主要来源于人类活动、水生生物代谢和内源污染；硝化耗氧则由氨氮（NH3-N）氧化为亚硝酸盐氮（NO2--N）及进一步氧化为硝酸盐氮（NO3--N）引起。
				2. 生化耗氧测定方法：对水体样品进行BOD试验，即按照HJ 505标准要求，做从1到15天序列，在20℃恒温培养箱内培养样品，分别测定每天的BOD值，计算耗氧量，根据耗氧量绘制水体的耗氧曲线。
				3. 硝化耗氧测定方法：硝化耗氧测定采用抑制剂法，分别测定氨氧化和亚硝酸盐氧化的速率。氯酸钠（NaClO3）抑制剂可抑制NO2--N氧化为NO3--N，但不影响NH3-N氧化为NO2--N的过程。通过测量NO2--N浓度的增加速率，计算氨氧化速率。烯丙基硫脲（ATU）抑制剂可抑制NH3-N氧化为NO2--N，但不影响NO2--N氧化为NO3--N。通过测量NO2--N浓度的减少速率，计算NO2--N的氧化速率。具体步骤如下：
1. 样品分装：将取得的水样分装入事先洗净并灭菌的4L棕色玻璃瓶中。
2. 添加试剂：1号瓶加入ATU抑制剂；2号瓶加入NaClO3抑制剂；3号瓶子为对照样，不加入任何抑制剂。
3. 培养：将分装好的瓶子置于恒温培养箱中，避光培养，温度设定与现场采样时的水温相匹配，培养周期为3 d。
4. 取样与分析：在培养开始取样，以及培养后的1d、2d、3d，分别取样。取样后，将水样通过0.45μm的纤维滤膜过滤，以去除悬浮物和颗粒物，进行亚硝酸盐氮浓度的测定。
	* + - 1. 硝化耗氧量计算方法
5. 硝化作用耗氧量的计算公式为：

 $NBOD=\frac{DO\_{ATU}-DO\_{BLK}}{t}×h×1000$ (6)

式中：

NBOD——硝化耗氧量，mg/(m2·d)；

DOATU——加入ATU抑制剂样品的氧气消耗量，mg/L；

DOBLK——对照样品的氧气消耗量，mg/L；

t——培养时间，d;

h——水深，m。

1. 氨氧化耗氧量

氨氧化耗氧量（ODAO）通过测定2号瓶，即加入NaClO₃抑制剂计算得到，计算公式为：

 $ODAO=\frac{[NO\_{2}^{-}]\_{t\_{3}}-[NO\_{2}^{-}]\_{t\_{0}}}{t\_{3}-t\_{0}}×h×1000$ (7)

式中：

ODAO——氨氧化耗氧量，mg/(m2·d)；

[NO2-]t3——3d后NO2-浓度，mg/L；

[NO2-]t0——初始时的NO2-浓度，mg/L；

t3——培养开始后第3次取样时间，d；

t0——培养初始时间，d;

h——水深，m。

1. 亚硝酸盐氧化耗氧量

NO2-氧化耗氧量（ODNO）通过测定1号瓶，即加入ATU抑制剂计算得到，计算公式为：

 $ODNO=\frac{[NO\_{2}^{-}]\_{t\_{0}}-[NO\_{2}^{-}]\_{t\_{2}}}{t\_{2}-t\_{0}}×h×1000$ (8)

式中：

ODNO——NO2-氧化耗氧量，mg/(m2·d)；

[NO2-]t2——3d后NO2-浓度，mg/L；

[NO2-]t0——初始时的NO2-浓度，mg/L；

t3——培养开始后第3次取样时间，d；

t0——培养初始时间，d;

h——水深，m。

* + - * 1. 含碳有机物生化耗氧量计算方法：CBOD=BOD-NBOD
			1. 底泥耗氧测定
				1. 测定方法：取一定表面积的底泥，封闭在测定容器内，注入含有饱和溶解氧浓度的上覆水。通过测定容器内DO随时间的变化，绘制耗氧特性曲线，并利用拟合分析计算底泥耗氧速率。
				2. 注意事项
1. 由于传质阻力，底泥耗氧量主要由表层0.5cm厚的底泥控制，试验需要控制底泥厚度，满足测定精度要求。
2. 上覆水需水质均一，能持续提供DO。上覆水的DO浓度应高于底泥氧气消耗量，且上覆水深度和体积应根据实验要求设定，确保能满足DO水平。
3. 底泥厚度影响上覆水体积和底泥面积之比（V/A）。比值过大或过小都会影响实验结果，需调整以获得最佳测定时间和数据准确性。
4. 实验需在恒温下进行。
5. 为了防止藻类生长，应在黑暗中培养。
6. 上覆水需有适当流动，流速需足够混合，但不冲刷底泥。通常采用上覆水循环和水力搅拌模拟实际条件。
7. 测定时间总历时一般在几小时到若干日之间。测定时间间隔需合理安排，建议初始每分钟读取一次数据，随DO变化速度逐渐调整为15 min、30 min、60 min。
	* + - 1. 底泥耗氧量的计算公式为：

 $SOD=k\_{s}×\frac{V}{A}×60×24$ (9)

式中：

SOD——底泥耗氧量，mg/(m2·d)；

KS——底泥耗氧速率，mg/L·min，由绘制底泥耗氧特性曲线后经由最小二乘法拟合得到；

V/A——上覆水体积和底泥面积之比，L/m2。

* + 1. DO异常成因诊断
			1. 成因诊断
				1. 通过比较DOf与DOs值，可以初步判断DO异常是否由于自然背景因素导致的。当DOf较低而DOs值较高（>60%）时，表明异常可能由自然背景因素引起，例如水温、海拔高度或盐度变化。如果DOf较低且DOs值也较低（<60%），可能存在非自然因素引发的DO异常，需要进一步排查以确定具体原因。
				2. 总复氧量包括大气复氧（AR）和光合作用复氧（PSN），总耗氧量由生物呼吸耗氧（RSE）和底泥耗氧（SOD）构成。为了进一步细化 RSE 的来源，可通过测定生化耗氧量（BOD）进行区分。其中BOD 包括硝化作用耗氧（NBOD）和含碳有机物生化耗氧（CBOD）。NBOD 又细分为氨氧化耗氧量（ODAO）和亚硝酸盐氧化耗氧量（ODNO）。
				3. 通过计算总复氧量与总耗氧量的差值ΔR，可以判断水体的氧平衡状态：当ΔR>0，表明总复氧量高于总耗氧量，表明水体的复氧能力能够弥补耗氧的影响，DO水平可以维持或上升；当ΔR<0，总耗氧量高于总复氧量，表明水体的复氧能力不足以抵消耗氧作用，水体DO水平将逐渐下降，可能存在异常耗氧现象。
				4. 为进一步诊断水体DO异常的成因，可结合各耗氧途径的耗氧大小，分析具体来源及贡献。
			2. 常见溶解氧异常情况分析

在不同的水体环境和外部条件下，溶解氧异常可能表现出多种类型。DO异常的类型、表现及可能原因分析见表1，以便针对性分析和治理。

表1 常见溶解氧异常情况分析

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 类型 | 表现 | 可能原因分析 |
| 自然背景因素导致的DO异常 | DO浓度偏低，但饱和度仍较高（通常高于60 %。） | 高水温、盐度或海拔降低了DO的溶解能力，自然条件主导影响。 |
| 大气复氧不足导致的DO异常 | 水体DO浓度整体偏低，底层更为严重。 | 在流速较低或水深较深的地表水体中，水体的垂直混合能力减弱，大气复氧受限，氧气难以有效补充。 |
| 光合作用不足导致的DO异常 | 白天DO水平低且变化不明显，夜间DO进一步下降。 | 浮游植物和光合生物的生物量不足，或者水体透明度较低、光照条件受限导致光合作用复氧不足。 |
| 呼吸作用过多导致的DO异常 | DO持续偏低，夜间或早晨接近缺氧。 | 有机污染严重或生物活性强的地表水体中，有机污染物分解和水生生物的呼吸作用大幅增加耗氧量。 |
| 底泥耗氧导致的 DO异常 | 底层DO相比表层显著偏低 | 地表水体沉积物中有机物含量较高时，底泥富集的有机物在微生物作用下分解，持续消耗氧气。 |
| 复合型异常 | DO昼夜波动显著，底层DO长期低于表层。 | 复氧能力不足，水生生物呼吸耗氧、底泥耗氧作用的叠加使水体氧气负荷远超补充能力。 |

1. （资料性）
大气复氧系数计算方法
	1. 示踪剂法

示踪剂法根据某些示踪气体被水吸收的速率与氧气被水吸收的速率之比，是一个基本上不受温度及流动影响的常量，通过测量某一水流情况下示踪气体的吸收系数，计算出同一条件下的复氧系数。目前常用的示踪气体为低分子量烃,如CH3Cl等。用罗丹明-WT荧光染料来校正离散和稀释的影响，并作为指示剂来确定示踪剂的取样时间。

* 1. 干扰平衡法

这种方法适用于DO浓度接近饱和的水流，先在河流中投放亚硫酸钠及钴催化剂等物质，迅速消耗水中的DO含量，制造大复氧量的条件，通过量测DO浓度及水流情况的沿程变化和DO的其它源和汇，用DO平衡方程来计算大气复氧系数。干扰平衡法已广泛应用于室内试验及一些小河中。

* 1. DO平衡法

DO平衡法要求对一段河道量测除复氧以外所有DO的源和汇，在获得上、中、下游3个断面上DO浓算大水流特性的情况下，用DO平衡方程来计度及大气复氧系数。在特定的水流情况下，当可以忽略DO的许多源和汇时，这种方法可被有效地利用。

参考文献

1. 黄炜惠, 马春子, 李文攀, 等. 我国地表水溶解氧时空变化及其对全球变暖的响应[J]. 环境科学学报, 2021, 41(05): 1970-1980.
2. 雒文生, 李莉红, 贺涛. 水体大气复氧理论和复氧系数研究进展与展望[J]. 水利学报, 2003, 11: 64-70.
3. 李玉梁, 廖文根. 河流的大气复氧[J]. 交通环保, 1992, 04: 12-18.
4. 李伟杰, 龚小平, 王鑫永, 等. 上海新港河道耗氧特性研究及其综合整治措施[J]. 环境科学与管理, 2006, 07: 12-15.

