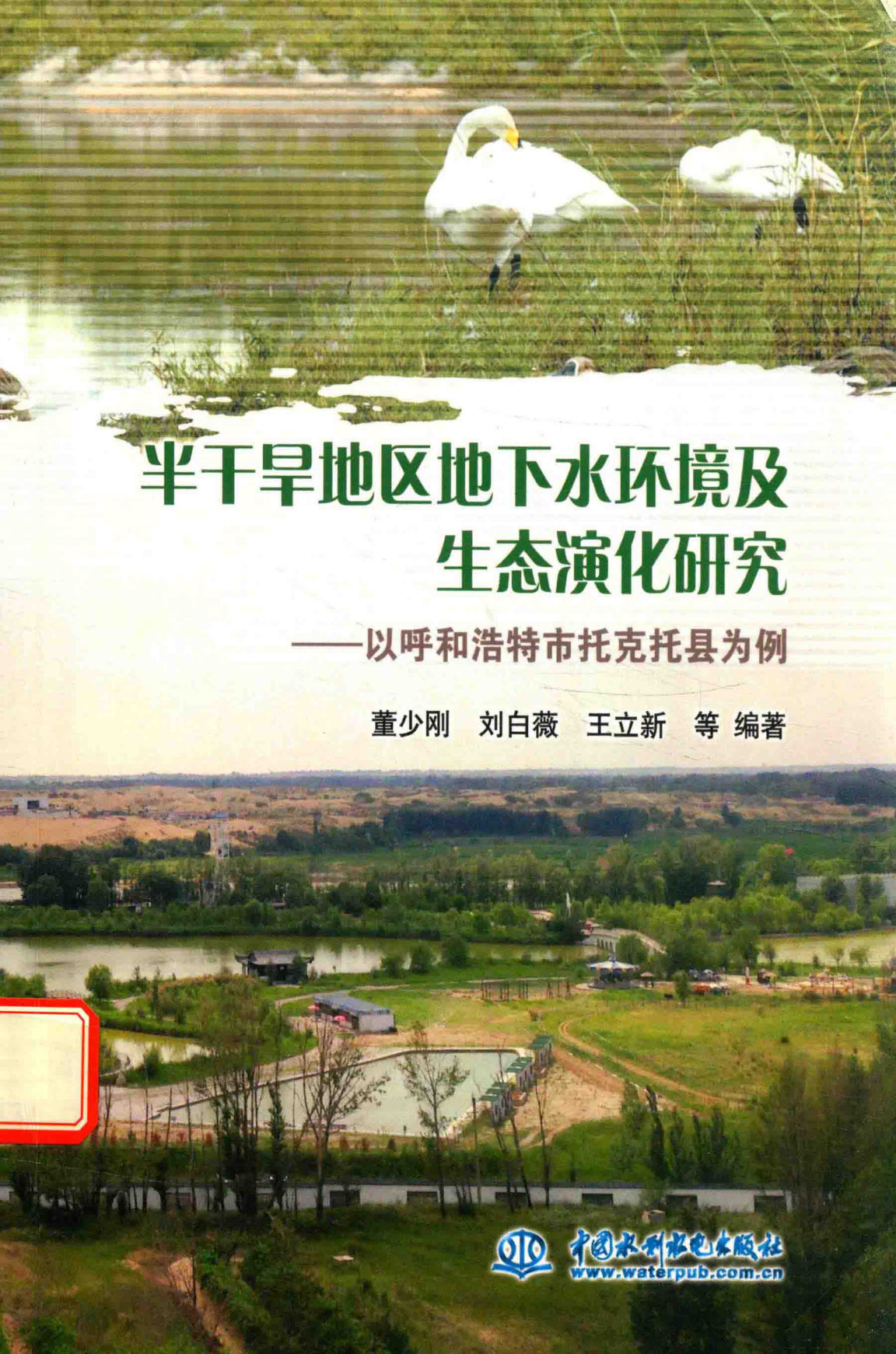




半干旱地区地下水环境及 生态演化研究

——以呼和浩特市托克托县为例

董少刚 刘白薇 王立新 等 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

半干旱地区地下水环境及 生态演化研究

——以呼和浩特市托克托县为例

董少刚 刘白薇 王立新 王克玲 史晓珑 王皓 张涛 贾志斌 刘东伟 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

· 北京 ·

内 容 提 要

本书通过区域水文地质调查、地下水采样分析结合地下水流动系统理论揭示了托克托县地下水的水文地球化学特征、氯化物的分布规律及高氟水成因，并对过去 30 年间该区生态演化规律进行了分析。

本书可供水文地质、环境地质、环境工程等领域科研人员、工程技术人员与高校师生使用和参考。

图书在版编目（C I P）数据

半干旱地区地下水环境及生态演化研究：以呼和浩特市托克托县为例 / 董少刚等编著. — 北京：中国水利水电出版社，2016.10
ISBN 978-7-5170-4848-0

I. ①半… II. ①董… III. ①干旱区—地下水—水环境—研究—托克托县 IV. ①P641.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第260915号

书 名	半干旱地区地下水环境及生态演化研究 ——以呼和浩特市托克托县为例
作 者	BANGANHAN DIQU DIXIASHUI HUANJING JI SHENGTAI YANHUA YANJIU——YI HUHEHAOTE SHI TUOKETUO XIAN WEILI
出版发行	董少刚 刘白薇 王立新 等 编著 中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038) 网址：www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话：(010) 68367658 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心（零售） 电话：(010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京京华虎彩印刷有限公司
规 格	170mm×240mm 16 开本 8.25 印张 157 千字
版 次	2016 年 10 月第 1 版 2016 年 10 月第 1 次印刷
定 价	35.00 元

凡购买我社图书，如有缺页、倒页、脱页的，本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

— 前 言 —

地下水作为水资源的重要组成部分，其在维持全球物质能量循环、区域生态环境稳定及干旱区经济可持续发展中具有举足轻重的作用。

地下水以其分布广泛、容易获取、水质良好成为许多地区人们生产生活的重要供水水源，特别是在干旱一半干旱地区，往往是唯一的水源。地下水的水质受气候、地形地貌、岩石类型、地下水流速、地下水化学特征及人类活动等多种因素的影响。在自然条件下，地下水中的某些成分在特定的水文地球化学条件下，会出现相对的富集，从而影响地下水的使用价值。如在地球浅层地下水中广泛分布的高氟水、高砷水；降水量少、蒸发作用强烈地区，地下水中含盐量升高等。除了自然作用，目前在局部地区，强烈人工干预下的地下水流动系统演化，已经成为影响区域水资源特征的重要因素。在人类活动影响下，地下水的变化会导致一系列复杂的物理、化学与生态效应，对地下水系统、水文系统、地质环境系统和生态系统造成损害。例如，由于农业生产大量使用化肥造成的大面积的地下水氮化物浓度升高；过度开采地下水导致地下水位下降、地面沉降、水质恶化及植被退化；农田大水漫灌使地下水位上升，引起的土壤盐渍化等问题。由于地下水环境的演化具有较强的隐蔽性，其引发的其他环境问题的变化具有明显的滞后性，因此往往是在“干扰”（如固体废物淋滤液引发的地下水污染）发生很长一段时间以后才发现。由于地下水流速较慢，含水介质复杂多变，因此要进行地下水环境的修复往往代价颇高，有些甚至是不可能完成的任务。

在干旱一半干旱地区地表水一般比较贫乏，有限的地下水往往成为支持区域经济发展、人民生活改善和生态系统稳定的重要资源。干旱地区劣质水分布广泛，加之不合理的开发利用，很多地方的可利用地下水资源正逐年减少。如何使有限的水资源能够持续地为人

类服务,构建人与自然协调的、良性循环的地下水系统、水文系统、地质环境系统与生态系统成为目前人们关注的重点。

本书以呼和浩特市托克托县为例,通过资料收集、区域水文地质调查、地下水及土壤采样分析,结合地下水流动系统理论、水文地球化学分析方法及遥感技术,阐明了干旱—半干旱区地下水环境及地下水影响下的地表植被演化的特点。书中对呼和浩特市托克托县地下水常量元素的空间分布特征及其成因进行了探讨,特别是对自然因素影响下的潜水和承压水中的高氟水成因、土壤和潜水中可溶性氟化物的关系;人类及自然双重作用下的“三氮”浓度空间分布及其转化;地下水水质变化引起的地表植被演替等进行了详细的探讨。通过该研究,以期为干旱—半干旱区域地下水资源的优化管理、污染防治和生态环境保护提供借鉴,为呼和浩特市托克托县的地下水资源的开发和保护提供科学依据。

本书由内蒙古大学董少刚、刘白薇、王立新、贾志斌、刘东伟,呼和浩特市环境监测中心站王克玲、史晓暎,呼和浩特市环境保护局王皓,呼和浩特市环境科学研究所张涛等共同编写完成,具体分工如下:前言,董少刚;第一章,王克玲、史晓暎、王皓、张涛、王立新、刘东伟;第二章,刘白薇;第三章,贾志斌、刘东伟、王皓、张涛;第四章,王克玲、董少刚;第五章,史晓暎、董少刚;第六章,王立新、刘东伟。全书由董少刚统稿。参加本研究的还包括硕士研究生李政葵、冯海波、刘晓波、郑毅、张巍、于晓雯等,在此向他们表示感谢。本研究得到了国家自然科学基金(41562020、41571090、31560146和41002129)的支持,在此一并表示感谢。

限于时间和水平,书中难免存在不当之处,希望读者谅解和支持,也希望有兴趣的读者和我们就有关问题进行深入探讨。另外限于篇幅和疏漏,书中参考了部分学者的文献而未能一一列出,在此向他们表示诚挚的歉意和感谢。

编者

2016年5月

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 宝贵的资源——地下水	1
第二节 地下水中三氮研究现状	3
第三节 地下水中氟化物研究现状	11
第二章 自然地理及水文地质	18
第一节 自然地理	18
第二节 地质地貌	20
第三节 水文地质	28
第三章 地下水化学特征	36
第一节 区域水文地球化学概况	36
第二节 地下水采样分析	38
第三节 托克托县地下水水文地球化学特征	41
第四章 氮化物空间分布特征及其成因	68
第一节 近年来呼和浩特市地下水氮化物浓度监测结果统计分析	68
第二节 托克托县潜水氮化物分布特征	76
第三节 托克托县承压水氮化物空间分布特征及成因	78
第四节 COD 和 Eh 值与铵氮和硝态氮浓度相关性分析	82
第五节 研究区域地下水氮化物水质状况综合分析	84
第五章 地下水及土壤中氟化物的分布特征及成因	86
第一节 地下水氟化物浓度空间分布特征及成因	86
第二节 高氟水分布演化特征及成因	88
第三节 研究区水-土系统中氟化物的浓度变化特征及其相关性分析	90
第四节 小结	96
第六章 托克托县地下水 TDS、TH 及生态演化	98
第一节 潜水 TDS 演化及其原因	98

第二节 潜水 TH 演化及原因	102
第三节 植被演化及原因	103
参考文献	112

第一章 绪 论

第一节 宝贵的资源——地下水

20 世纪以来,全球环境急剧变化,人类面临着人口、环境污染、气候变暖、生态环境退化、生物物种灭绝、土地荒漠化以及淡水资源短缺等一系列全球性环境问题^[1]。而人口、资源和生态环境三大问题都与水有着内在的密切联系。“山无水不秀,城无水不美,田无水不收”,可见水是自然界中不可缺少的控制性因素之一,有人称其为“基础性的自然资源,战略性的经济资源”^[2]。

全世界有 100 多个国家缺水,严重缺水的国家和地区已达 43 个,占全球陆地面积的 60%^[3]。20 世纪下半叶以来,世界上许多国家用水量急剧上升,一些地区甚至因水资源危机而引发战争^[4],水资源短缺问题在全世界范围内引起高度重视。针对世界性缺水问题,1988 年召开的世界环境与发展大会特别指出,“水资源正取代石油成为引发全球危机的主要问题”^[5];1991 年第七届世界水资源大会进一步说明,“干旱和半干旱地区国际河流和其他水源地的使用权在一定程度上会成为国家间战争爆发的导火索”^[6];1992 年,联合国环境与发展大会决议通过的《21 世纪议程》明确阐述,“淡水是一种有限资源,不仅为维持地球上一切生命所必需,而且对一切社会经济部门都具有至关重要的意义”^[7]。

时至今日,世界上仍然有 7.5 亿人无法获得安全的饮用水,大约 80% 的废水未经处理直接排入海洋、河流、湖泊和地下水中,近 200 万名 5 岁以下的儿童每年死于缺乏净水和糟糕的卫生状况^[8]。与此同时,世界卫生组织的调查表明,全世界每年至少有 1500 万人死于水污染引起的疾病,这不仅对经济发展,更为重要的是对人体健康造成了很大威胁^[3]。

虽然人们很早就认识到水资源紧缺问题,但进入 21 世纪后,随着全球经济的飞速发展,人口不断增加,城市化进程日益加快,人类对水资源的开发利用导致水资源紧缺问题更加严峻。《2015 年联合国世界水资源开发报告》特别强调,“地下水供应正在减少,据估算,目前 20% 的地球含水层遭到了过度开采”。在许多国家,地下水饮用水源所占的比例很高,如法国为 65%、中国为



70%、德国为72%、瑞士为84%，奥地利更是高达90%以上^[9]。与此同时，地下水作为水资源的重要组成部分，其作用和重要性，随着地下水环境问题的产生及其带来的危害和影响，越来越引起世界范围的关注。

地下水是地球上数量丰富、分布广泛的淡水资源，对于人类生产、生活均具有重要意义。纵观全世界，尽管澳大利亚中部的大自流盆地有世界上最大的地下水源地，但澳大利亚国土面积的2/3属于干旱一半干旱地区，水资源总量并不丰富^[10]；越南地下水总量仅为630亿 m^3 ，但有超过1/3的城市人口依赖于地下水生活，约2/3的农村人口使用地下水^[11]；中亚五国（乌兹别克斯坦共和国、吉尔吉斯斯坦共和国、土库曼斯坦共和国、塔吉克斯坦共和国和哈萨克斯坦共和国）地下水资源总量约449亿 m^3 ，但大部分水量以深层地下水的形式存在，开发利用难度很大^[12]；南非三面环海，海岸线全长达2954km，但地下水资源量仅有190亿 m^3 ；埃及全境96%以上的土地为沙漠，年均降水量仅为50~200mm，地下水浅水可开采量亦十分匮乏，仅有46亿 m^3 ^[13]；新加坡是一个缺水的国家，有限的国土面积使得其人均水资源占有量仅为211 m^3 ，居世界倒数第二，地下水资源储量严重不足^[14]；以色列共有2800口地下水开采井，每年取用的地下水量约为60亿 m^3 ，占全国用水量的45%^[15]。

我国水资源总量为 2.81×10^4 亿 m^3 ，占世界第6位，人均占有量却居世界第108位，是世界上21个贫水和缺水的国家之一，人均淡水占有量仅为世界平均的1/4^[16]。据《2014年中国水资源公报》资料显示，2014年全国总供水量6095亿 m^3 ，占当年水资源总量的22.4%。其中，地表水源供水量4921亿 m^3 ，占总供水量的80.8%；地下水源供水量1117亿 m^3 ，占总供水量的18.3%；其他水源供水量57亿 m^3 ，占总供水量的0.9%。北方省份地下水供水量则占有相当大的比例，其中河北、河南、北京、山西和内蒙古5个省（自治区、直辖市）地下水供水量占总供水量的一半以上。

在很多情况下，地下水是人类赖以生存的饮用水源，而且随着人们生活水平的不断提高，对地下水资源的需求和要求也越来越高。老子曰：“上善若水，水善利万物而不争。”水是生命之源，地球上一切生命活动都离不开水。自然界中物质、能量及信息的传递均离不开水。水是生物的基础——细胞的重要组成部分，也是生物细胞与外界环境进行物质、能量交换的媒介。一旦水环境发生变化则会对整个生态系统带来灾难性后果。在自然条件下，地下水中的某些化学元素的相对富集或贫化（如高氟水）及在人类活动作用下某些有害元素（如三氮）在地下水中的浓度升高，均会影响其使用价值。地下水作为水资源的重要组成部分，其利用价值可分为资源价值和环境价值，这样的价值组成，决定我们不能忽视地下水污染严重的现状，更不能随意破坏地下水资源的良性循环。



第二节 地下水中三氮研究现状

一、氮化物对人体的危害

人类长期饮用含氮化物浓度较高的水容易引起一些疾病,主要包括以下几种。

1. 高铁血红蛋白症

地下水环境中“三氮”的存在形式为 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4 - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 。一般情况下 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 含量总是小于 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4 - \text{N}$ 的最高浓度,但由于 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 的化学性质和环境毒性大, $\text{NO}_2 - \text{N}$ 的存在常被视为重要的氮污染标志^[17]。流行病学和毒理学研究发现,硝酸盐本身对人体没有明显毒害,但进入人体内经硝酸还原菌可还原为亚硝酸盐, NO_2^- 则可以引起高铁血红蛋白症或婴儿蓝血症,尤其是对 4 个月以内的婴儿反应很敏感^[18]。自 1945 年 H. H. Comlg 首次报告一名婴儿因饮水中硝酸盐浓度高而引起高铁血红蛋白症(methemoglobinemia)以来,国外有文献报道的已达 2000 例,死亡率 8%,世界上不少国家都有本病发生,主要发生于婴幼儿及儿童中。这是由于婴幼儿胃酸低,适宜于硝酸盐还原菌在胃内大量繁殖^[19]。当摄入含高浓度硝酸盐的饮水(以井水为多见)或饮料时,硝酸盐被还原成亚硝酸盐,后者迅速进入血液,将血红蛋白中的低价铁氧化成高价铁,使其形成无法运载氧气的高铁血红蛋白造成人体缺铁,患高铁血红蛋白症,严重时使人窒息死亡,而婴幼儿对此尤为敏感。当饮用水内硝酸盐含量为 90~140mg/L 时,即可导致婴儿高铁血红蛋白症。当血中高铁血红素的含量达到 70% 时即发生窒息^[20]。

2. 容易诱发癌症

流行病学调查证明:饮水中 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 高的地区,胃癌发病率较高,例如我国林县人民喜食酸菜,成为食管癌的高发区^[21]。亚硝酸盐是合成强致癌物质亚硝胺的前提,日本、英国、智利、哥伦比亚均报道过亚硝酸盐、硝酸盐与胃癌发病率的相关性大^[22]。亚硝酸盐在水中与二级胺、酰胺或类似氮氧化物进行反应,形成强致癌的 N-亚硝基化合物,诱发肝癌、食管癌、胃癌等多种癌症。且这种反应在人和哺乳动物的胃中更有利于进行,尤其在酸性溶液中,特别是在吃饭以后,胃内 pH 值在 1~5 更容易致癌^[23]。

因此,世界卫生组织(WTO)规定饮用水中 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 最大允许浓度不大于 10mg/L, $\text{NO}_2 - \text{N}$ 不大于 3mg/L^[24]。美国环境协会(UEPA)^[25]以及欧盟^[26]则规定饮用水中 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 浓度不得超过 11.3mg/L,其推荐值为 5.3mg/L^[27]。我国地下水Ⅲ类水质量标准规定 $\text{NO}_3 - \text{N} \leq 20\text{mg/L}$, $\text{NH}_4 - \text{N} \leq$



0.2mg/L , $\text{NO}_2 - \text{N} \leq 0.02\text{mg/L}$ (GB/T 14848—1993)。

二、地下水中氮化物的主要来源

迅速发展的工农业生产,使地下水 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 污染成为全球性的环境问题^[28]。目前进入全球氮循环的氮总量比工业化前增加了 1 倍多^[29]。

高浓度硝酸盐的持续增加以及长期积累一般归因于人为来源,包括农业肥料、化粪池和其他废水、畜牧养殖^[30]和大气沉积^[31]。化肥的过量施用^[32]和流失是水中 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 污染的主要原因^[33,34]。我国 20 世纪 70 年代以来开展了氮同位素的研究并取得了一定的成果^[35]。利用 NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 对硝酸盐污染进行示踪^[36]或其他地球化学方法,来确定地下水化学成分的物源。张翠云等^[37]对石家庄市地下水及其潜在补给源的氮同位素的研究以及所开展的水化学调查发现,地下水中的 NO_3^- 主要来自动物粪便或污水。杨琰等^[38]通过 $\delta^{15}\text{N}$ 对食管癌高发区林州地下水进行研究发现,地下水中 NO_3^- 主要来源于化肥和农家肥(人畜粪便)。Gautam 等^[39]发现在爱荷华州北部和东北部的地下水中的硝酸盐污染可能的来源是商业肥料和有机硝酸盐。Gregory 等^[40]研究地下水的动态模型和反硝化,以确定利用重氮肥是否能够导致含水层氮水平超过 EPA(美国国家环保署)限制,从而通过研究建立了一个动态模型,以确定每年一个农场的最佳氮肥用量。Manik 等^[41]对印度的研究表明,地下水中硝酸盐的含量受农业活动的影响,人们发现氮肥使用率较高的地区,地下水中硝酸盐含量就较高。Qishlaqi 等^[42]研究发现,污水灌溉是一种常见的农业活动,目前世界上约 50 个国家至少 2000 万 hm^2 的耕地使用未处理或部分处理的污水进行灌溉。Fatta 等^[43]研究认为随着人口增长以及城市化进程的不断深化,生活垃圾的不合理填埋是造成氮化物污染的又一原因。

据赵同科等^[44]的调查,我国北方区(包括北京、河北等)地下水 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 含量的平均值达到 11.9mg/L 。近年来研究者们对青岛市^[45]、长春市、成都市^[46]等地区以及安徽、浙江等省份的地下水监测指标分析发现, $\text{NO}_3 - \text{N}$ 污染普遍严重。邢光熹等^[48]对江苏省吴县 40 眼井的调查结果表明, $\text{NO}_3 - \text{N}$ 质量浓度超过 10mg/L 比率为 28%; Zhang 等^[49]对我国北方 14 个城市 69 个监测点的地下水进行调查,结果显示大约有 37 个监测点位的 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 浓度超过 10mg/L 。

总的来看,地下水中氮化物的来源主要有以下几个方面。

1. 农业氮素化肥的大量施用

世界上有许多国家由于大量施用氮肥而出现了 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 的污染,如加拿大^[50]、西班牙^[51]、英国^[52]、印度^[53]、丹麦^[54]、美国^[55]、以色列^[56]、德国^[57]等。有研究显示,在美国的部分地区,地下水中的 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 含量以



0.8mg/L 每年的速度持续上升^[58], 这导致 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 成为目前美国地下水最主要的常规污染物之一^[59]。

中国已经成为世界上氮肥年使用量最多的国家之一, 单位面积的施用量已经高于世界平均水平。就 2001 年的数据看, 中国氮肥的施用量占到全世界氮肥总用量的 30% 左右^[60], 然而中国在粮食生产过程中, 平均每亩氮肥的利用效率仅为 30%~41%^[61], 相当于有一半左右的氮肥在施入土壤后以各种方式损失掉了。

我国在 20 世纪 80 年代就已经出现因为大量施用化肥而导致的农田中氮素盈余。有资料显示, 1998 年全国农田氮素盈余量达 585 万 t 氮, 截至 2005 年其施用量增长到了 2500 万 t^[62]。

氮肥施用到农田里, 一般有两个去向, 一部分会被作物吸收, 转为农作物生长的营养元素, 而不能被植物吸收的部分就滞留在土壤中, 如果遇到降雨或者农田的大面积灌溉, 硝酸盐就会随水进入包气带, 之后导致地下水的污染^[63]。在干旱的季节, 因为农业需要, 施用超剂量的氮肥, 而若作物不能全部吸收, 则会成为地下水硝酸盐污染的一个隐患^[64,65]。

宋静等^[66]研究发现, 苏南典型区施用氮肥之后, 7 天内 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4 - \text{N}$ 含量会出现快速增加的情况, 如果恰逢暴雨来袭会导致地下水硝酸盐污染。叶灵等^[67]对华北平原的研究发现, 氮肥施用量、水分管理和农田利用类型均影响土壤剖面 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 累积、残留及地下水 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 的含量。王佳音等^[68]对滇池流域大河周边地下水氮污染研究发现, 浅层地下水中三氮含量变化受降雨量、空间位置、地下水位埋深和氮肥施用量等因素影响较显著。

2. 农村、城市生活和生产污水

农村、城市的生活污水污染问题由来已久, 世界许多国家都有被其困扰的先例^[69,70], 不少发达国家已经为此制定了一系列的举措和制度来降低这种对环境的人为干扰。在人口集中且增长较为稳定的地区, 这类问题处理起来较为方便; 而随着近几十年来世界人口的急剧增长以及各种不稳定因素的影响, 生活污水的问题也变得日益严重和突出, 其对环境的影响也在逐渐加大。

由于我国人口在短短几十年的持续快速增长, 相应的生活配套设施和条件难以容纳所有人的需求, 加上大部分人口主要分布在基础设施欠缺的农村地区, 导致含氮的日常生活污水和生产废水无法得到有效的处置和管理。彭里等^[71]研究发现在农村地区, 大面积的畜禽养殖以及基础设施的不完善使得农村的生产、生活废水随意排放, 这些没有经过污水厂处理的废水中含有大量的氮污染物, 通过地表径流等方式造成地下水的污染。刘景涛等^[72]对广州市三氮污染的研究发现, 污染来源是生活污水、生活排泄物、生活垃圾以及动植物残渣等物质。黄海波等^[73]对上海市南汇新场果园村地下水中的“三氮”污染



进行了研究,发现地下水氮污染与土地类型有关,居民区地下水中的氨氮浓度最高,主要原因是居民生活废水的无序排放以及果园氮肥的大量使用导致地下水的氮化物超标。梁秀娟等^[74]研究认为吉林市城区潜水“三氮”污染主要是工业“三废”、生活污水以及生活垃圾不合理排放和堆积造成的。

3. 固体废弃物的淋滤下渗

由于固体废弃物成分的复杂性以及对处理方式的限制性,对其如何有效处理一直是世界性的一个难题,许多国家都有对此进行过报道和研究^[75,76]。迄今为止,我国城市垃圾以每年8%~9%的速度在增长^[77],城市人均年生活垃圾产生量为450~500 kg^[78]。而垃圾简易填埋是目前我国处置生活垃圾的一种主要手段,如果不做任何防渗处理,就会使大量垃圾渗滤液入渗到土壤和地下水。由于垃圾场地下水的氧化还原电位较低,一般处于还原状态,再加上含氮有机物的厌氧水解和发酵作用,所以渗沥液对地下水的氮污染以 $\text{NH}_4\text{-N}$ 污染为主^[79]。杨文澜等^[80]认为垃圾渗滤液中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度普遍要高于土壤对铵态氮的饱和吸附浓度,渗滤液进入土壤后,大量有机质及金属离子与 NH_4^+ 共存,减弱了土壤胶体对 NH_4^+ 的吸附能力;而且高浓度 NH_4^+ 的存在抑制了土壤的硝化作用,降低了 NH_4^+ 的转化速度,从而使大量的 NH_4^+ 未能被土壤及时吸附转化就随渗滤液向地下水中迁移,导致地下水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度升高。

4. 污水灌溉

世界各地许多污灌区出现了不同程度的地下水污染问题。在北美地区,污水灌溉导致的地下水污染问题由来已久。在过去的几十年里,在生活生产的需求下,灌溉的面积在持续增加,而这可能已经成为造成地下水硝酸盐污染的主要原因之一^[81,82]。我国在1998年污水灌溉面积为361.84 hm^2 ,已经占我国总灌溉面积的7.33%,而这些污灌区主要分布在我国北方大中城市近郊区。

姜翠玲等^[83]认为污灌后土壤的“三氮”转化受到土壤的pH值、含水量、氧化还原电位等因素影响,开始时以氨挥发为主,当土壤重力水下渗以后,硝化作用逐渐占主导地位,一段时间以后,硝化作用减慢,反硝化作用成为氮素转化的主要机制。污灌一次性饱和灌溉虽然可以突发性地提高土壤肥力,但因氨挥发、硝化作用、反硝化作用的强烈进行,容易造成氮素的损失,引发地下水的氮污染。闫芙蓉等^[84]对冯家山灌区的研究发现,由于长期大量施用化肥、农药以及污水灌溉,致使灌区土壤、包气带以及地下水都受到较严重氮污染。马振民等^[85]研究泰安市的污灌区发现,污灌区的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度是非污灌区的2.3倍,污水灌溉加快了地下水的污染。刘凌等^[86]通过含氮污水灌溉实验分析了污灌过程中氮化物在土壤及地下水中迁移转化规律,认为污灌对下层土壤及地下水中 NH_4^+ 的浓度影响较小,但对 NO_3^- 浓度的影响较大,而大多数 NH_4^+ 被上层土壤吸附和转化;长期进行污灌的土壤容易造成地下水中 NO_3^-



的污染。

三、“三氮”在地下水中的迁移转化及影响因素

1. “三氮”在地下水中的转化

自然条件下,地下水中氮(N)的形式,有气态氮(N_2 和 N_2O)、氨态氮(NH_3-N)、铵态氮(NH_4-N)、硝态氮(NO_3-N)、亚硝态氮(NO_2-N)以及有机氮等,并随水文地球化学条件变化而变化。一般 NO_3-N 是浅层地下水中溶解氮的主体^[87]。但是地下水中的 NO_3^- 含量,通常较 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 都低得多。

三氮是指氨氮、亚硝酸盐氮以及硝酸盐氮^[88]三种氮的存在形态;目前,全世界对于三氮所导致的地下水污染问题越来越关注^[89]。

20世纪70年代,加拿大、美国、埃及、日本等国^[90]识别氮污染的技术是使用氮同位素方法^[91,92],使得这一方法逐渐成为了污染源识别的有效工具^[93,94]。从理论角度上,N、O同位素的不同比例能够显示出不同的氮污染源^[95]。如污染源下伏土壤水的 $\delta^{15}N$ 值:化肥0~5‰,土壤有机氮-3‰~5‰,动物粪便10‰~25‰^[96]。氮同位素也可用于反硝化作用的识别,随着反硝化作用的进行,硝酸盐浓度下降,而 $\delta^{15}N$ 值增加^[97]。Zhu^[98]等人利用 $\delta^{15}N$ 示踪技术来确定氮转化率,从而研究蔬菜种植土壤中硝酸盐的快速累积机制。

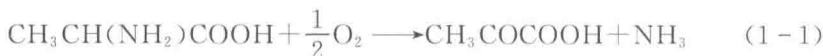
中国在改革开放的30多年间,工业、农业以及城市化发展迅速,各种氮化物对环境的污染越来越严重,特别是硝酸盐污染已经引起广泛的重视^[99]。

地下水 NO_3-N 污染形式有点源污染和面源污染两种:点源污染主要包括城市生活污水的排放、工业废水和垃圾经雨水淋溶造成的污染;面源污染主要是农业面源污染,在农业生产活动中,农药、化肥及其他污染物,在降水或灌溉过程中,通过农田排水等方式,进入地下水体。农业污染是最为重要且分布最为广泛的面源污染^[100]。

氮素是植物生长中所需的营养元素中最重要的一种,植物生长所需的氮素大多是通过根系从土壤中吸收,农业生产中常通过施入氮肥满足作物生长所需。土壤中的氮素有95%以上是以有机氮存在的,氮素的转化是指系统中的各种形式的氮在一定条件下进行相互转化^[101],包括含氮有机质的氨化过程、硝化过程、反硝化过程、腐殖质的形成过程、同化作用和铵吸附作用^[102]。

(1) 氨化作用。蛋白质等含氮有机化合物在脱氨基作用下产生氨态氮的过程,称为氨化作用。此过程可在好氧或厌氧条件下进行。脱氨的方式有氧化脱氨、还原脱氨、水解脱氨等^[103]。

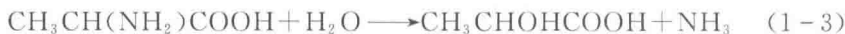
1) 氧化脱氨。这种脱氨作用是在好氧微生物作用下进行:



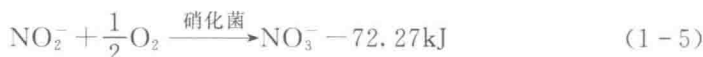
2) 还原脱氨。由专性厌氧菌在厌氧条件下进行:



3) 水解脱氨。氨基酸水解脱氨后生成羧酸:



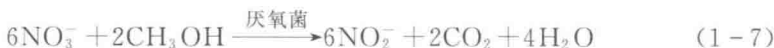
(2) 硝化作用。硝化菌将氨态氮转化成硝酸盐的过程称为硝化作用。整个硝化过程是由两类细菌依次完成的, 分别是亚硝化菌(氨氧化菌)和硝化菌(亚硝酸盐氧化菌), 统称为硝化细菌, 反应分为以下两步^[103]:



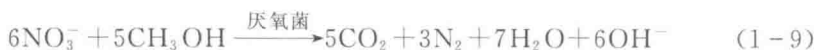
总反应式为



(3) 反硝化作用。好氧微生物硝化过程只能将氨氮转化为硝酸盐, 不能最终脱氮, 欲最终脱氮, 还必须进一步硝化, 使之转化为 N_2 , 逸出大气。通常将这一转化过程称为反硝化作用, 微生物是反应的主要参与者。地下水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度降低是反硝化作用最明显的表现。反硝化反应亦分为以下两步^[104]:



总反应为



(4) 同化作用。硝化过程产生的 NO_3^- 、有机氮矿化过程中产生 NH_4^+ 、反硝化作用产生的气态氮都可以重新转化成有机氮, 这其中需要微生物和植物的参与。不同的微生物和植物对氮的同化作用的强度和效果差异很大, 只有在一定的环境条件和固氮细菌作用下, 无机态的氮才能被有效地转化为有机态氮。

2. “三氮”在地下水中的转化的影响因素

包气带土壤是多种矿物质的储存库, 是地球四大层圈相互作用和由地表向地下传输物质和能量的过渡带^[105]。在下渗水流的作用下, 土壤中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 随着水流向下运移, 逐渐通过整个包气带到达含水层。粒径、结构不同的土壤, 对于截留污染物, 防治地下水污染的性能差别很大, 例如土壤颗粒粒径越小, 土壤结构越复杂, 对污染物的截留能力就强, 反之土壤颗粒粒径越大, 结构越



简单,如由一些大块的砾石组成,并且土壤中有大的虫孔,土壤对污染物的截留能力就越差,地下水就越容易被污染^[106]。“三氮”之间的转化一般都是历经含氮有机物的氨化、硝化反应、反硝化反应最后被还原成为 N_2 的形式而逸出。在包气带中,地下水埋深越大,土壤中的含氧量就越少,硝化作用越难实现,氨态氮由于不能在缺氧或者厌氧的条件反应,而被阻隔在包气带中,由此形成污染。

地下水中的硝态氮一般来自地表或土壤带,地下水埋深越深,包气带厚度越大,污染物的下渗路程就越长,从而延缓了污染物进入地下水的時間,地下水受到的干扰就越小,就越不易被污染^[107]。

地下水中的 $NO_3^- - N$ 通过反硝化作用的去除率为 $0 \sim 100\%$ ^[108],这取决于含水层的水文地质条件^[109],如溶解氧、水文流程、能量源、氧化还原条件、微生物群落的组成^[110]、pH 值、温度^[111]等。

Kadle^[112]研究表明, $ORP < 300 \text{ mV}$ 以及厌氧条件是保证反硝化作用进行的必要条件。Desimone^[113]研究认为在溶解氧小于 0.2 mg/L 条件下,反硝化速率最为理想。

许多研究表明,地下水氮污染与地下水埋深具有相关性^[114],较浅的地下水位会使地下水易于受到氮污染。Karen^[115]对 1991—2003 年间美国地下水硝酸盐污染的研究发现,硝酸盐含量高的区域多为地下水埋深浅、土壤排水良好的好氧水化学条件。

总的来看,氮的迁移转化过程受到 pH 值、Eh 值、溶解氧浓度等多种因素的影响。

(1) pH 值。闫芙蓉等通过研究认为 pH 值的增加导致 NH_3 从反应介质中逸出大气, NH_4^+ 浓度降低,由此可见氨氮转化的主要影响因素是 pH 值^[84]。pH 值范围为 $7.2 \sim 7.8$ 的碱性环境,有利于硝化反应的发生^[88]。

(2) 溶解氧 (O_2)。溶解氧可与 NO_3^- 竞争电子受体,从而影响反硝化的进行,因此厌氧或半厌氧环境有利于反硝化作用,反硝化速率与溶解氧呈负相关关系^[35]。

(3) 氧化还原电位 (Eh)。研究显示,在未灭菌土样中,随 Eh 增大, NO_3^- 浓度显著增加,但 NH_4^+ 浓度却明显降低,由此可知在高的 Eh 下,硝化反应比较容易发生^[84]。

(4) 金属离子。铁促进铵态氮的吸附、促进硝化反应的进行,锰的含量与氨氮含量呈正相关关系,与 $NO_3^- - N$ 呈负相关关系,相比之下铁离子对氮转化的影响相对较弱^[116]。

杨维等^[117]研究表明,水文地球化学场与地下水中氮的存在形式关系密切,尤其是含水层的岩性组合和锰离子浓度场控制着区域地下水中氮的存在形



式。总硬度和溶解性总固体与 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 呈显著正相关, 与 $\text{NH}_4 - \text{N}$ 未表现出相关关系。

四、“三氮”污染的处理技术

(1) 物理化学法。硝酸盐处理的物理方法以离子交换法、膜分离法(电渗析、反渗透)等为主。物理方法实际上并没有对硝酸盐进行彻底地去除, 只是发生了硝酸盐污染物的转移或浓缩, 因此会造成二次污染。

化学方法就是加入还原剂来去除地下水中硝酸盐, 第一步将 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 还原为 $\text{NO}_2 - \text{N}$, 然后进一步还原为 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 或者 N_2 ^[118]。李胜业等^[119]研究发现对于地下水中硝酸盐的去除可以使用还原铁粉反应柱。

可用来修复硝酸盐污染地下水的技术受到越来越多的关注, 目前硝酸盐的化学还原主要依赖零价铁^[120], 化学还原法使用零价铁的缺点是 $\text{NH}_4 - \text{N}$ 的释放和 pH 缓冲液、低 pH 值 (pH 值为 2.5) 的条件^[121]。

(2) 微生物法。生物脱氮是另一种去除地下水中硝酸盐污染的方法, 它可以分为异养反硝化和自养脱氮。由于反硝化速率高, 处理能力强^[122] 以及操作成本低, 使异养反硝化成为目前处理硝酸盐污染中研究最多、应用最广泛的方法^[123]。

一般来说, 微生物主要作用在包气带中, 可以通过两条途径来完成, 一是在含水层中培育微生物(原位生物脱氮技术), 二是向含水层中引进菌种(异位生物脱氮)。微生物处理污染的优势是处理效果好、花费价格低, 因此有广阔的应用前景。

金赞芳等^[124]研究了去除地下水硝酸盐的生物反应器, 她的氮源是棉花。张云等^[125]所研究的修复硝酸盐污染的地下水原位修复非生物法, 效果比较明显, 但此方法对于渗透性较差的含水层实施起来有较大困难。王海燕等^[126]用硫自养以及电化学氢自养去除饮用水中的硝酸盐。Huang^[127]等研究发现, 用一种新型的异养自养脱氮方法来处理富氧地下水环境中硝酸盐的污染, 该方法使用了混合颗粒状海绵铁、甲醇及混合细菌等处理 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 的污染。Deanna^[128]等研究发现, 低分子量有机物质比大型生化聚合物或腐殖质, 能够更有效地促进生物大分子的氮转化, 同时也有利于遗传潜力链接化学反应。Elodie^[129]等建议通过促进和维持有利于生物转换(例如脱硝)条件来优化氮去除率, 一般情况下, 氮的去除率尤其受水力停留时间、有机碳的有效性、无氧条件等影响。

(3) 新技术。电极生物膜是随着科学技术的迅猛发展出现的生物硝酸盐去除技术。电极生物膜法具有去除硝酸盐效果好、微生物不需要另外投加碳源、不会产生二次污染等优点。