

★★★★★  
国家自然科学基金  
项·目·资·助

# 氮氧同位素示踪河北平原包气带和 地下水中氮的来源与迁移转化机理

高太忠 庞会从 刘艳芳 李秀荣 ● 著



化学工业出版社

国家自然科学基金

项·目·资·助

# 氮氧同位素示踪河北平原包气带和地下水中氮的来源与迁移转化机理

高太忠 庞会从 刘艳芳 李秀荣 ● 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要以河北平原为研究区,运用氮氧双同位素示踪技术和环境微生物技术及室内模拟实验,应用数学模型模拟预测氮的迁移转化规律,系统研究了河北平原的包气带和浅层地下水中的氮来源、污染过程及其地下水的氮污染的影响。通过监测浅层地下水中氮污染物并进行双同位素示踪,查明了河北平原包气带和浅层地下水中氮的污染来源;通过研究农田土壤中氮的迁移转化,查明了地下水和包气带中氮的迁移(转化)机制。针对河北平原潮土、褐土中参与氮循环的微生物,对氨化细菌、硝化细菌和异养硝化好氧反硝化细菌进行富集、分离筛选和鉴定,得到八种高效菌种。采集任丘、宁晋、阜城、文安、武强、沧州运河区6个地区的潮土,涿州、无极、宁晋3个地区的潮褐土,运用地表水和地下水两种水质,并加入促进氮素代谢的加强菌和拮抗病虫害促进植物生长的拮抗促生菌,分别对不同水质滴灌下群落结构和氮素代谢产生的影响进行小白菜土培实验。利用高通量测序,能够针对某个菌种,测定出上百株细菌的基因组序列,为分类全基因组信息提供技术基础。

本书适合农业土壤、水文水资源、水文地质学和生态环保领域的科研、规划、管理、教学工作者和研究生阅读参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

氮氧同位素示踪河北平原包气带和地下水中氮的来源  
与迁移转化机理/高太忠等著. —北京:化学工业出版社, 2018.1

ISBN 978-7-122-30954-9

I. ①氮… II. ①高… III. ①含氮废水-水质监测-研究-河北 IV. ①X703

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第277799号

---

责任编辑:徐娟

责任校对:王静

装帧设计:韩飞

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京京华虎彩印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张12½ 彩插4 字数230千字

2018年1月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:68.00元

版权所有 违者必究

## 序

河北平原（即京津以南平原）是华北平原的重要组成部分，为我国重要的粮食产地和蔬菜基地。随着工农业生产的快速发展，农村和城市的地下水中硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和氨氮污染不断加剧，河北平原浅层地下水氮素污染严重，需要及时研究其污染机理，以便加以管控。“十二五”和“十三五”期间，国内一些高等院校和科研单位的专家学者对华北平原（海河流域）地表水和地下水从流域的角度进行了大量的研究，获得了许多科研成果，做出了重要贡献。

高太忠等所著的《氮氧同位素示踪河北平原包气带和地下水中氮的来源与迁移转化机理》，以河北平原为研究区，在野外调查的基础上，将理论分析与室内实验研究相结合，运用氮氧双同位素示踪技术和环境微生物技术及室内模拟实验，最终应用数学模型模拟预测氮的迁移转化规律。著者系统研究了河北平原的包气带和浅层地下水中的氮来源、氮污染过程及对地下水的影响。通过监测浅层地下水中氮污染物并进行双同位素示踪，查明了河北平原包气带和浅层地下水中氮的污染来源；通过研究农田土壤中氮的迁移转化，查明了地下水和包气带中氮的迁移转化机理。针对河北平原潮土、褐土中参与氮循环的微生物，对氨化细菌、硝化细菌和异养硝化好氧反硝化细菌进行富集、分离筛选和鉴定，得到8种高效菌种；采集6个地区的潮土和3个地区的潮褐土进行小白菜土培实验，运用地表水和地下水两种水质，加入促进氮素代谢的加强菌和拮抗病虫害促进植物生长的拮抗促生菌，考察了不同水质滴灌下土壤中的微生物群落结构和氮素代谢过程。利用高通量测序，能够针对某个菌种，测定出上百株细菌的基因组序列，为分类全基因组信息提供技术基础。

著者着重将包气带和浅层地下水作为一个系统，深入地研究了包气带和浅层地下水中氮的来源与迁移转化机理，并提出了包气带和地下水中氮污染的控制对策。此研究成果的及时出版，对河北平原包气带和地下水中氮污染的监测、控制与管理都具有广泛的应用和科学意义。

高太忠

2017年7月10日

## 前言

水是人类赖以生存的基本物质资源,而当今水环境恶化加剧,直接威胁着人类的生存和社会的可持续发展,其中地下水的氮污染是一个不容忽视的问题。

河北平原,即京津以南平原,是华北平原的重要组成部分,总面积约80432km<sup>2</sup>。河北平原为我国重要的粮食产地和蔬菜基地,2015年耕地面积为632.7万公顷,氮肥的使用量逐年升高,成为地下水氮污染的重要来源。据有关资料统计,我国氮肥的产量从2003年到2015年增长了75.1%,施用量平均为527kg/ha,而利用率却仅为30%~35%,多余的氮肥造成了我国1/5耕地面积的污染。氮肥的过度施用,导致土壤中氮含量超过了植物的氮素吸收量和土壤的容纳量,造成失肥。残留的氮素通过土壤的包气带渗入地下水中,造成地下水的氮污染以及水体的富营养化,使人类的生活饮用水受到威胁。因此说,虽然氮肥是农业生产中常用到的一种肥料,促进了农业生产,但若使用不当会引发重大环境问题,对农业的自然环境构成严重的损坏,对人类的生存造成很大的隐患。此外,河北省作为畜牧和养殖大省,畜禽类粪便等也是水环境的氮污染源。《海河流域地下水可持续开发利用水权及取水许可管理战略研究2008》、《全国地下水污染防治规划(2011~2020年)》和《2016年河北省环境状况公报》的结论表明:河北平原受人类活动影响的浅层地下水污染面积为5.92万平方千米,污染物主要有氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮等因子;2016年河北省水质总体污染为中度污染,I~Ⅲ类水质比例为50.95%,Ⅳ类水质比例为8.18%,Ⅴ类水质比例为8.80%,劣Ⅴ类水质比例为32.07%,与上年相比基本持平;氨氮浓度均值与上年相比下降了32.3%,化学需氧量浓度均值升高了2.6%;其中永定河水系水质为优,大清河水系和漳卫南运河水系为中度污染,子牙河水系为重度污染。针对河北平原地下水污染的现实情况,如何查明氮污染物来源、探索氮的迁移转化机制及污染控制机理,从而科学有效地遏制水环境恶化,使占河北平原可利用地下水总量20%的21亿立方米浅层地下水得到科学有效利用,此研究不但十分必要,而且迫在眉睫。

氮氧双同位素技术是一种应用于水环境、水文地质监测领域的先进的示踪技术,具有识别和追踪地下水和包气带氮的污染源,监测氮在包气带、地下水系统的迁移转化规律,以及检验防治措施的效果等用途,为包气带和地下水氮污染提供了一种新的监测与防治手段。因此本项目应用此技术,对河北平原包气带和地下水环境的氮污染状况进行研究并进行趋势预警。

本书主要以河北平原为研究区,通过野外调查与室内实验研究,分析浅层地下水氮污染及其来源,研究了农田土壤氮的迁移转化过程,查明了河北平原包气带和浅层地下水中氮的污染来源以及包气带中氮的迁移转化机制,并应用数学模型模拟预测氮的迁移转化规律。此研究拟为地下水和包气带中氮的污染防治提供理论依据,对于缓解河北平原水环境污染有着重要的现实意义。

书中运用氮氧双同位素示踪技术进行了氮氧双同位素示踪及水化学分析。对研究区内 21 口浅层地下水井中的  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  进行测定,利用水化学分析的方法,查明河北平原浅层地下水氮的污染现状。通过室内土柱淋滤实验,在分析河北平原的氮污染现状、水文地质条件的基础上,揭示了氮在河北平原浅层地下水中的迁移规律,并以检测数据为基础,应用 Visual MODFLOW 软件模拟河北平原浅层地下水氮迁移过程及可能造成的影响,将污染物运移过程简单化,为浅层地下水的污染防治提供科学依据。以氮的迁移转化实验为基础,应用 Hydrus-1D 软件对实验结果进行模拟预测,探讨包气带中氮的迁移转化规律,同时利用氮氧双同位素技术进行氮元素来源的示踪,为减少氮污染提供依据。通过查询资料,获取模型中的相关参数,构建包气带中水流运移模型及氮迁移转化的数值模型,与实验室的实测数据进行对比,确定模型的正确性。

本书针对河北平原潮土中参与氮循环的微生物进行研究,主要对氨化细菌、硝化细菌和异养硝化好氧反硝化细菌进行富集、筛选和鉴定,采集任丘、宁晋、阜城、文安、武强、沧州运河区 6 个地区的潮土和涿州、无极、宁晋 3 个地区的潮褐土,以地表水和地下水为基础滴灌用水,加入 8 种高效菌株(分别为氨化细菌、硝化细菌、HN-AD 菌)混合菌(强化菌)液和解淀粉芽孢杆菌(促生菌)液培养土壤,分析土壤理化性质的变化规律,应用磷脂脂肪酸(PLFA)生物标记法和高通量测序技术分析微生物群落结构变化。

本书选择分别使用地表水和地下水两种水质,并加入促进氮素代谢的加强菌和拮抗促生病虫害的拮抗促生,分别对不同水质下群落结构和氮素代谢产生的影响进行讨论和分析,通过实验结果分析,具体哪一种水质,哪一种菌剂更有助于植物对氮素的吸收,更好地促进植被生长。对深入研究河北平原的典型农田土壤对中的氮来源、污染过程及其地下水的氮污染影响有着重要的实际意义。

利用高通量测序,能够针对某个菌种,测定出上百株细菌的基因组序列,为分类全基因组信息提供技术基础。应用高通量测序技术对各种环境微生物的研究在很大程度上提高了对环境中微生物多样性的认识,探索出了未知的环境微生物及其功能。通过以上对潮土土壤中功能微生物在氮素迁移转化过程中的作用和群落特征变化的研究,为河北平原潮土中的氮循环和生物脱氮以及发展地表水灌溉和微生物土壤修复技术提供理论依据。

高太忠负责本书的编写提纲拟订。高太忠撰写前言、第 7 章;高太忠、庞会

从撰写第1章；庞会从撰写第2章、第5章；李秀荣撰写第3章；刘艳芳撰写第4章、第6章、附录。课题组刘福亮、沈洪艳、肖云川、张静等在项目执行期间承担了相关研究。研究生付海燕、张灿灿、李晓玉、付胜霞以及本科生刘芳源、王路瑶参与了本项目的相关实验及资料整理工作。书中插图由刘艳芳统编，文稿由李秀荣校对。最后，高太忠、庞会从对全部文稿进行统编和定稿工作。

本书的相关研究得到了国家自然科学基金的大力资助，同时得到了河北科技大学环境科学与工程学院的支持。

最后，特别感谢中国地质大学（北京）翟裕生院士、赵伦山教授，中国地质大学（武汉）蔡鹤生教授，河北科技大学赵地顺教授、罗人明教授，河北省环境地质勘查院雒国忠教授级高级工程师等专家对本项目的长期悉心的指导。感谢翟裕生院士在百忙中，欣然为本专著作序。

值本书出版之际，对支持和帮助本研究的专家、各级领导表示衷心的感谢。本书在出版过程中得到了化学工业出版社的鼎力相助，在此一并致以诚挚的谢意。

著者

2017年7月

# 目 录

## 第 1 章 绪论

1

|       |                   |    |
|-------|-------------------|----|
| 1.1   | 氮污染概述             | 1  |
| 1.2   | 氮迁移转化研究现状         | 2  |
| 1.2.1 | 同位素技术研究进展         | 2  |
| 1.2.2 | 氮在包气带中迁移转化过程及研究现状 | 4  |
| 1.3   | 脱氮微生物的研究现状        | 6  |
| 1.3.1 | 土壤氮素转化的关键微生物      | 6  |
| 1.3.2 | 氨化细菌              | 7  |
| 1.3.3 | 硝化细菌              | 7  |
| 1.3.4 | 异养硝化好氧反硝化细菌       | 7  |
| 1.3.5 | 微生物菌剂的相关研究        | 8  |
| 1.4   | 磷脂脂肪酸生物标记法研究进展    | 9  |
| 1.4.1 | 磷脂脂肪酸分析法及其命名原则    | 9  |
| 1.4.2 | 磷脂脂肪酸分析法的原理及其应用   | 10 |
| 1.5   | 高通量测序             | 11 |
| 1.6   | 氮污染数值模拟研究         | 12 |
| 1.6.1 | 国内外数值模拟研究现状       | 12 |
| 1.6.2 | 地下水数值模拟软件的发展      | 13 |
| 1.6.3 | Hydrus-1D 模型研究现状  | 14 |

## 第 2 章 区域概况

15

|       |        |    |
|-------|--------|----|
| 2.1   | 社会经济概况 | 15 |
| 2.2   | 自然地理概况 | 16 |
| 2.2.1 | 地形地貌   | 16 |
| 2.2.2 | 气候     | 17 |
| 2.2.3 | 土壤植被   | 18 |
| 2.3   | 水文地质特征 | 19 |

|       |               |    |
|-------|---------------|----|
| 2.3.1 | 河北平原水系特征      | 19 |
| 2.3.2 | 地下水系统水文地质特征   | 21 |
| 2.3.3 | 地下水含水层组水文地质特征 | 24 |
| 2.4   | 地下水污染现状       | 28 |

### 第3章 河北平原浅层地下水中氮的来源

29

|       |                             |    |
|-------|-----------------------------|----|
| 3.1   | 浅层地下水中氮的来源及其特征              | 29 |
| 3.1.1 | 氮污染来源分析                     | 29 |
| 3.1.2 | 硝酸盐氮在地下水中的分布                | 31 |
| 3.1.3 | 河北平原地下水硝酸盐氮总体特征             | 33 |
| 3.1.4 | 不同地区间的地下水硝酸盐氮变化             | 34 |
| 3.1.5 | 硝酸盐氮的示踪                     | 35 |
| 3.2   | 浅层地下水氮迁移转化规律                | 38 |
| 3.2.1 | 浅层地下水氮迁移机理                  | 38 |
| 3.2.2 | 实验内容与方法                     | 39 |
| 3.2.3 | 研究区地下水氮污染数值模拟               | 40 |
| 3.2.4 | 模型预测及污染分析                   | 44 |
| 3.3   | 包气带中“三氮”迁移转化机制              | 45 |
| 3.3.1 | 实验方法及样品预处理                  | 45 |
| 3.3.2 | 土柱装填及实验                     | 46 |
| 3.3.3 | 土壤水溶液中硝酸盐氮的迁移转化             | 47 |
| 3.3.4 | 土壤水溶液中氨氮的迁移转化               | 49 |
| 3.3.5 | 土壤水溶液中亚硝酸盐氮的迁移转化            | 51 |
| 3.3.6 | 浸出液中“三氮”的浓度变化               | 53 |
| 3.4   | 包气带中氮素数学模型的建立及 Hydrus-1D 预测 | 54 |
| 3.4.1 | 水流运动基本方程                    | 54 |
| 3.4.2 | 土壤水分运移模型                    | 55 |
| 3.4.3 | 土壤溶质运移模型                    | 55 |
| 3.4.4 | Hydrus-1D 软件介绍              | 57 |
| 3.4.5 | 结果分析                        | 60 |
| 3.5   | 氮污染防治措施                     | 63 |
| 3.5.1 | 建立生态农业体系                    | 63 |
| 3.5.2 | 合理施肥与灌溉                     | 64 |
| 3.5.3 | 加强排污管理                      | 64 |

|     |      |    |
|-----|------|----|
| 3.6 | 本章小结 | 64 |
|-----|------|----|

## 第4章 土壤微生物提取与制剂

67

|        |                   |     |
|--------|-------------------|-----|
| 4.1    | 实验材料和设备           | 67  |
| 4.1.1  | 试剂                | 67  |
| 4.1.2  | 实验器具              | 68  |
| 4.1.3  | 实验设备              | 68  |
| 4.2    | 实验方法              | 69  |
| 4.3    | 土壤的理化指标           | 69  |
| 4.4    | 细菌的富集与筛选          | 70  |
| 4.4.1  | 实验方法              | 70  |
| 4.4.2  | 结果与分析             | 70  |
| 4.5    | 各菌株形态及革兰氏染色       | 71  |
| 4.5.1  | 鉴定方法              | 71  |
| 4.5.2  | 结果与分析             | 71  |
| 4.6    | 各菌株性能的测定          | 73  |
| 4.6.1  | 实验方法              | 73  |
| 4.6.2  | 结果与分析             | 73  |
| 4.7    | 菌株的 16S rDNA 序列测定 | 77  |
| 4.8    | 氮循环微生物菌剂的制备       | 78  |
| 4.9    | 菌剂活性的测定           | 78  |
| 4.9.1  | 菌剂活性的测定方法         | 78  |
| 4.9.2  | 结果与分析             | 79  |
| 4.10   | 菌剂降解能力的测定         | 83  |
| 4.10.1 | 菌剂降解能力的测定方法       | 83  |
| 4.10.2 | 结果与分析             | 84  |
| 4.11   | 土培实验验证菌株效果        | 95  |
| 4.11.1 | 总氮浓度随时间的变化情况      | 95  |
| 4.11.2 | 氨氮浓度随时间的变化情况      | 97  |
| 4.11.3 | 硝态氮浓度随时间的变化情况     | 99  |
| 4.11.4 | 亚硝态氮浓度随时间的变化情况    | 101 |
| 4.11.5 | PLFA 随时间的变化情况     | 103 |
| 4.12   | 本章小结              | 105 |

- 5.1 概述 ----- 107
  - 5.1.1 氨化作用与氨化微生物 ----- 107
  - 5.1.2 硝化作用与硝化微生物 ----- 108
  - 5.1.3 反硝化作用与反硝化微生物 ----- 109
- 5.2 总氮在土壤中的迁移转化 ----- 110
  - 5.2.1 总氮在潮土中的变化趋势 ----- 110
  - 5.2.2 总氮在褐土中的变化趋势 ----- 118
- 5.3 硝态氮在土壤中的变化趋势 ----- 123
  - 5.3.1 硝态氮在潮土中的迁移转化 ----- 123
  - 5.3.2 硝态氮在褐土中的迁移转化 ----- 130
- 5.4 氨氮在土壤中的迁移转化 ----- 135
  - 5.4.1 氨氮在潮土中的迁移转化 ----- 135
  - 5.4.2 氨氮在褐土中的迁移转化 ----- 141
- 5.5 亚硝态氮在土壤中的迁移转化 ----- 146
  - 5.5.1 亚硝态氮在潮土中的迁移转化 ----- 146
  - 5.5.2 亚硝态氮在褐土中的迁移转化 ----- 148
- 5.6 本章小结 ----- 153

- 6.1 高通量测序技术原理及方法 ----- 154
  - 6.1.1 土壤的提取和纯化方法 ----- 154
  - 6.1.2 PCR 扩增 ----- 154
  - 6.1.3 PCR 产物的混样和纯化 ----- 155
  - 6.1.4 文库构建和上机测序 ----- 155
  - 6.1.5 数据计算方法 ----- 155
- 6.2 土壤细菌种类及多样性分析 ----- 155
  - 6.2.1 土壤细菌高通量测序分类总结 ----- 156
  - 6.2.2 土壤细菌物种相对丰度统计 ----- 157
  - 6.2.3 土壤细菌 Alpha 多样性指数分析 ----- 159
  - 6.2.4 稀释曲线分析 ----- 161
  - 6.2.5 土壤氮循环功能细菌统计 ----- 161
- 6.3 土壤古菌种类及多样性分析 ----- 162

|       |                    |     |
|-------|--------------------|-----|
| 6.3.1 | 土壤古菌 OTU 聚类分析和物种注释 | 163 |
| 6.3.2 | 土壤古菌物种相对丰度统计       | 163 |
| 6.3.3 | 土壤古菌 Alpha 多样性指数分析 | 164 |
| 6.3.4 | 土壤氮循环功能古菌统计        | 165 |
| 6.3.5 | 稀释曲线分析             | 165 |
| 6.4   | 土壤真菌种类及多样性分析       | 165 |
| 6.4.1 | 土壤真菌 OTU 聚类分析      | 166 |
| 6.4.2 | 土壤真菌相对丰度统计         | 166 |
| 6.4.3 | 土壤真菌 Alpha 多样性分析   | 166 |
| 6.4.4 | 样品稀释曲线分析           | 168 |
| 6.5   | 本章小结               | 168 |

## 第 7 章 结论与建议

170

|     |                      |     |
|-----|----------------------|-----|
| 7.1 | 主要成果与认识              | 170 |
| 7.2 | 河北平原包气带和浅层地下水氮污染控制对策 | 174 |

## 附录

176

|      |            |     |
|------|------------|-----|
| 附录 1 | 7 种菌株的测序序列 | 176 |
| 附录 2 | 实验相关照片     | 183 |

## 参考文献

185

# 第1章

## 绪 论

### 1.1 氮污染概述

氮素是植物生长所必需的大量营养元素之一。土壤氮含量直接影响农作物的生长水平，是农作物高产量、高质量的主要要素。氮肥是农业生产中常用到的一种肥料，它虽然促进了农业生产，但若使用不当则会引发重大环境问题。我国氮肥的产量从2003年到2015年增长了75.1%，而氮肥的利用率却仅为30%~35%，利用率相当低，多余的氮肥污染了我国耕地面积的1/5。因为氮肥的施肥方法不当，导致土壤中氮含量超过了植物氮素吸收量和土壤容纳量，造成了土壤损失，土壤失肥，还造成了水体富营养化。残留的化肥通过土壤的包气带渗入到地下水中，造成了地下水的氮污染，使人类的生活饮用水受到了威胁。农田土壤氮素淋失是环境氮污染的主要方面，对农业自然环境构成了严重的损坏，对人类的生存有很大的隐患。

施入到土壤中的氮肥，一部分被作物根系吸收和土壤吸附，除此之外就以氮气等气体的气态逸失或随土壤溶液下渗，对地下水造成威胁。氮以气态逸失是土壤氮素损失的主要途径。它一般发生在施肥初期，研究表明氮素的气态损失能达到30%。硝态氮淋失的损失是土壤中氮素损失的最主要途径。除了硝态氮向深层淋失外，土壤氮素损失的另一途径是土壤侵蚀和地表径流。当土壤遭受到强烈的降水洗涤或浇灌，土壤中全氮的含量就会明显减少。下降的雨水所构成的土地表面水流会夹杂土壤中很多的氮素，导致土壤氮素大量流失。导致小麦和玉米地的土壤氮素缺少的要素有：氮肥的所添加的含量、类别、农作物的类别、降雨强度、种植方法、施用的肥料与降雨的时间间隔及土壤理化性质等。

氮污染作为一种污染源已经引起社会各界的广泛关注，它对人和自然界的危害程度不亚于农药的毒理性质和不易降解性质对人和自然界的危害程度。含氮化

合物尤其是“三氮”——氨氮( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ )、亚硝酸盐氮( $\text{NO}_2^--\text{N}$ )、硝酸盐氮( $\text{NO}_3^--\text{N}$ )的污染和治理已成为国内外专家的研究热点。目前,全球大多数农业生产区的地下水遭受了程度不一的氮污染,而土壤中氮素的大量淋失是地下水氮污染产生的主要氮素来源。

河北平原位于河北省东南部,是河北省重要的农产品来源地。但是近几十年来为了提高粮食产量而大量施肥,导致土壤含氮量严重偏高,尤其是硝酸盐含量。硝酸盐的流失使得河北平原因超采而缺少的地下水遭到不同程度的污染,水利部2016年1月《地下水动态月报》数据显示,河北平原Ⅰ~Ⅲ类地下水占14.3%,Ⅳ类水占36.5%,Ⅴ类水占49.3%,其中氮污染最为严重,并且氮污染存在日益恶化的趋势,污染导致河北平原仅有14.3%的地下水可直接饮用,水资源紧缺的情况日益严重。因此,研究氮在土壤中的迁移转化规律,降低氮对地下水的影响和破坏,增加水资源的使用率,对该区域的环境保护和可持续的发展具有深远的影响。研究河北平原浅层地下水氮污染状况具有重要的意义。

近年来,计算机应用的飞速发展,使得方便、高效的地下水数值模拟技术受到地下水研究工作者的欢迎,许多地下水模拟软件被开发出来并不断推广。本书通过室内土柱淋滤实验,在分析了河北平原的氮污染现状、水文地质条件的基础上,揭示了氮在河北平原浅层地下水中的迁移规律,并以检测数据为基础,应用Visual MODFLOW软件模拟河北平原浅层地下水氮迁移过程及可能造成的影响,将污染物运移过程简单化,为浅层地下水的污染防治提供科学依据。

地下水中氮的污染将会直接威胁人类的饮用水安全,因此,利用同位素示踪技术及室内模拟技术查明地下水中氮的来源,探索氮的迁移转化机制,从而遏制地下水水环境恶化,对地下水的保护和利用研究十分必要。

著者通过研究查明河北平原包气带和浅层地下水中氮的污染来源,查明包气带中氮的迁移转化机制,为地下水和包气带中氮的污染防治提供理论依据,对缓解河北平原水环境污染有着重要的现实意义。因此,将土壤-植物-地下水三者有机结合对地下水氮污染的防治具有积极意义。

## 1.2 氮迁移转化研究现状

### 1.2.1 同位素技术研究进展

同位素检测是使用一定的手段将标记的原子镶嵌到所要研究的对象中,随后用一定的检测手段进行追踪的技术。20世纪70年代时,同位素技术就已开始发展,从单一的氮或氧同位素示踪发展到现在的氮氧双同位素示踪,使该方法更加准确。最早利用 $^{15}\text{N}$ 进行氮污染研究的是Kolh。随后,在地质背景和水环境不同

的条件下,同位素技术被广泛应用在了硝酸盐溯源的研究中,并取得了很大的进展。Jarbo 等用同位素示踪的方法研究了硝态氮在土壤中的淋溶作用,其结果表明,氮素是从表层土壤淋溶到深层土壤中的,而地下水中硝态氮的污染能力可以用其在土壤剖面中的分布与累积进行表征。Moore 等成功地利用氮同位素技术进行了氮源的示踪。而在氮污染源示踪的研究中,Heaton 归纳出了3种人为氮来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值:土壤有机氮矿化形成的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 $4.9\%\sim 0.9\%$ ,无机化肥中 $\text{NO}_3^-$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 范围为 $-4.9\%\sim +0.4\%$ ,动物粪便和污水中 $\text{NO}_3^-$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 范围几乎高于 $1\%$ 。因为大气氮沉降、化肥、土壤氮以及粪便中的 $\delta^{15}\text{N}$ 有着显著差异,所以氮同位素能够成为溯源的示踪剂。然而,有些硝酸盐中的氮同位素数值有着相同的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,因此,双同位素的方法就得到了很好地应用。

只使用一种同位素进行溯源,在一些污染源交叉的区域无法区分准确的污染源,单独依靠 $\delta^{15}\text{N}$ 是无法区分硝酸盐来源的(如肥料与土壤硝态氮,或大气与土壤硝态氮)。不同源汇项的 $\text{NO}_3^-$ -N应该由不同的同位素组成,学者们在利用 $\delta^{15}\text{N}$ 稳定同位素进行示踪时,加入 $\delta^{18}\text{O}$ 稳定同位素的因素,同时进行判断,硝酸盐的来源便可以在一定范围内进行区分。所以,现在许多探索来源的研究中均使用了氮氧双同位素的方法进行来源的识别。Showers 等研究奶牛场地下水中的氮污染情况使用的方法就是氮氧双同位素的方法,同时他们还让这种方法与地下水中Cl/Br相结合,查明了畜牧业中养殖的家禽所产生的粪便就是该地区地下水中硝酸盐污染的主要来源。而在我国,Xue 等在前人的基础上归纳总结出了常见的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 的特征值[图1.1(a)]以及3种 $\text{NO}_3^-$ 中 $\delta^{18}\text{O}$ 的特征值[图1.1(b)]。

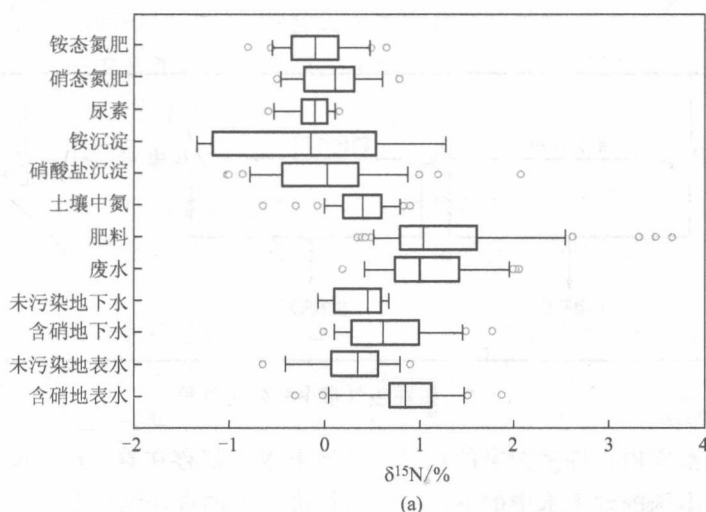


图 1.1

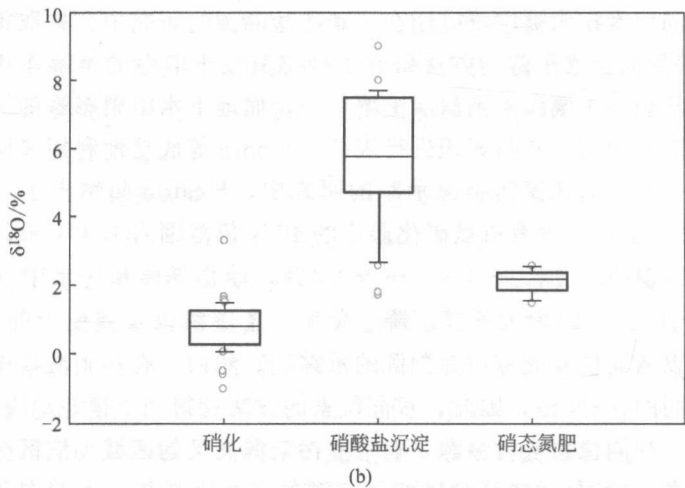


图 1.1 不同源汇项的  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  值

1.2.2 氮在包气带中迁移转化过程及研究现状

包气带是地面以下潜水面以上的地带，它对人类的生存环境有巨大的影响。包气带是一个开放的体系，有吸收、保持和传递水分的能力并存在多种微生物，大气降水、地表水与土壤水在其中进行着交换。氮素在包气带中的主要存在形式有三种：有机氮、硝酸盐氮 ( $\text{NO}_3^- - \text{N}$ )、氨氮 ( $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ )，主要的转化过程见图 1.2，其中，硝酸盐氮离子因为带负电而很难被土壤颗粒所吸附所以是主要的污染物。

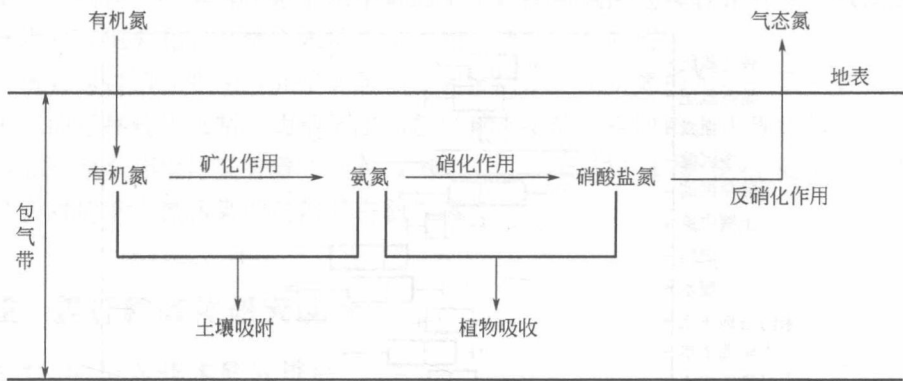


图 1.2 氮在包气带中的转化过程

全世界范围内，许多国家的包气带和地下水都存在  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  污染。美国曾有学者对本国的地下水中的  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  污染进行了调查，结果显示，透水性良好的农灌区一般是  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  含量超标的主要地区，超标率为 6%，地下水中的

$\text{NO}_3^-$ -N 已经成为美国的主要污染物。在我国,对于地下水中  $\text{NO}_3^-$ -N 污染也有相关的研究。张新钰等人对北京的大石河进行了氮污染的研究,其结果表明,采集的所有水样中有 10% 的水样超过了我国《地下水环境质量标准》(GB/T 14848—93)。茹淑华等人对河北 11 个地区 7 年间的地下水进行采样并对硝酸盐进行了检测,结果显示,7 年间硝酸盐含量的变化范围为 6.73~9.84mg/L,增幅 46.42%。在所调查的区域中,秦皇岛污染情况最严重,以我国饮用水标准(20mg/L)为评判依据,超标率高达 40.95%,以Ⅲ类水质为主。可见,河北 11 个地区的地下水  $\text{NO}_3^-$ -N 污染情况不容乐观。

土壤中氮元素的几种形态之间以及氮元素与环境间会发生一些复杂的化学或微生物过程,其中主要的过程有矿化作用、硝化作用以及反硝化作用。氮三种形态间的转化基本为生物学转化过程,温度、水分、氧化还原电位等都会对其迁移转化产生影响。

#### 1.2.2.1 矿化作用

土壤中 90% 的氮为有机氮,但是这些有机氮不能被植物直接吸收。然而在微生物的作用下,有机氮发生矿化作用将有机态的氮转化为无机态的氮,就能被植物吸收进而被其所利用,在这个过程中释放出的氮是作物重要的氮素来源。

不同的土壤质地有不同程度的矿化作用,土壤粒径的大小与氮的有效利用率成反比。所以,沙粒级或粗有机质会更容易被分解。而在一定范围内,土壤的 pH 值升高,有机质可溶性升高,促进矿化作用的发生,pH 值在 4.8~5.2 间是最为适宜的。其他影响因素中温度及水分的影响作用较为明显。研究表明,25~35℃ 为矿化作用的最适宜温度,水分则为土壤田间持水量的 60%~80% 最为适宜。对于二者的共同作用,王常慧曾以内蒙古草原为例探讨了二者对土壤净氮矿化作用的影响,研究表明,矿化作用在高温、干燥的环境下较易发生,而两者的共同作用要比单一作用的影响大。

#### 1.2.2.2 硝化作用

硝化作用是指土壤中的铵态氮在微生物的作用下转化为硝酸盐氮的过程。硝化作用是土壤中氮元素转化的重要环节之一,与矿化、固持作用及氮元素损失均有着重要的关系。

影响硝化作用最主要因素之一是温度。25~35℃ 是硝化作用最适宜的温度,过低或过高都会导致硝化作用停止。王帘里曾就温度的影响进行过评估,结果表明,相同的温度下,硝化速率与培养时间呈正比关系。pH 值是影响土壤硝化作用的另一重要因素。许多研究表明,土壤 pH 值与硝化速率呈现正相关的关系,pH 值 5.6 时,硝化速率比较低,在 pH 值 5.6~8.0 的范围内硝化速率会随着 pH 值的升高而逐渐增大。Dancer 等就 pH 值对硝化速率的影响进行了研究,结果表明,一定范围