

地下水氮污染机理分析及治理措施

乔光建¹ 张均玲¹ 唐俊智²

(1. 邢台水文水资源勘测局, 河北 邢台 054000 ;
2. 邢台市水务局, 河北 邢台 054000)

摘要 通过对邢台市氮污染源调查, 指出在吸附作用、硝化作用和反硝化作用下, 农村长期过量施用的化肥中的氮通过包气带、地表水和灌溉水渗入土壤, 造成水环境中氮污染, 破坏了土壤结构, 影响人类健康, 而降水的数量和分布、灌溉水量、土壤的物理性质以及氮肥的品种和数量是影响氮在土壤中运移的决定因素。最后提出了建立生态农业体系、合理施用化肥、建立有机无机相结合的作物养分体系等治理氮污染的有效措施。
关键词 氮污染 地下水 邢台市
中图分类号 S143.1 文献标识码 A 文章编号 1004-693X(2004)03-0009-04

1 氮污染源调查

1.1 氮肥使用量

化肥的使用, 对保持农业高产稳产起到重要作用。目前, 邢台市使用的化肥主要是氮肥、磷肥、钾肥和复合肥 4 种, 其中氮肥使用量最大。各种氮肥含氮量不同, 见表 1。

表 1 不同氮肥含氮量统计

化肥名称	氮含量 / %	化肥名称	氮含量 / %	化肥名称	氮含量 / %
氨水	12 ~ 16	氯化铵	24 ~ 26	硫酸铵	25 ~ 27
碳酸氢铵	17	硝酸铵	32 ~ 34	硝酸氢钙	13
硫酸铵	20 ~ 21	硝酸钠	15	尿素	45 ~ 46
石灰氮	20 ~ 27	复合肥	30 ~ 33		

根据邢台市统计局化肥施用量统计资料, 邢台市氮肥施用量 572 716 t/a, 复合肥 135 746 t/a, 按折纯法计算, 氮肥的总含氮量为 192 737 t/a。邢台市现有耕地 675 077 hm², 平均施用化肥含氮量 286 kg/hm²。

1.2 污水排放中氮含量

邢台市工业和生活用水总量为 27 813.9 万 t/a, 废污水排放量为 20 443.0 万 t/a, 其中工业废水 15 495 万 t/a, 生活污水 4 948 万 t/a。对排污口污水监测资料进行分析, 邢台市污水中含氮量为 4 991.3 t/a。

1.3 农村生活氮污染

农村及小城镇居民生活氮素排放量按照每人每天维持生活所排出的氮化物量来考虑。按平均值计算, 每人每天排出硝酸盐 44.3 g^[1], 根据邢台市农村人口 5 726 133 人, 计算出邢台市农村生活氮化物排放量为 253.7 t/a。

通过对邢台市氮肥施用量、工业废水及生活污水氮化物排放量调查分析, 平均氮素使用或排放总量为 197 982 t/a, 其中使用化肥的总氮量为 192 737 t/a, 占总量的 97.4%; 工业和城镇生活氮素的排放量为 4 991.3 t/a, 占总量的 2.5%; 农村生活氮素排放量为 253.7 t/a, 只占总量的 0.1%。从调查结果看, 邢台市氮污染主要来源于农业施用氮肥对水环境的污染。

2 地下水氮污染机理分析

化学氮肥施入土壤中, 主要有 3 个去向, 即作物吸收、土壤残留和环境损失, 其中土壤残留的氮素一部分可被作物继续吸收, 环境损失的氮素包括释放到大气部分及经过还原和淋溶, 渗入地下水的部分。

2.1 氮在土壤中的转化

化学氮肥施入土壤后, 被作物吸收利用的只占其施入量的 30% ~ 40%^[2], 剩余氮肥经各种途径损失于环境中, 并对水环境造成污染。在农田氮素进入地表水和地下水过程中, 各种形态的氮素之间、氮素与周围介质之间, 始终伴随和发生一系列物理化学和生物化学转化作用。

a. 吸附作用。土壤颗粒和土壤胶体对 NH₃-N 具有很强的吸附作用。土壤颗粒的吸附作用取决于土壤颗粒的大小和矿物组成, 土壤胶体的吸附作用取决于土壤胶体的组成和表面性质。土壤对 NH₃-N 的吸附作用在氮素运移与转化过程中主要表现在两个方面: ①使大部分的可交换性铵保存在土壤中; ②由于土壤对 NH₃-N 具有保持作用, 阻滞了 NH₃-N 向深层土壤的淋失, 减轻了氮素对地下水的污染。

作者简介 乔光建(1956—), 男, 河北沙河人, 高级工程师, 从事水环境质量评价和水资源保护规划工作。

但是当土壤对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的吸附达到最大值时,即吸附作用达到饱和时,在渗入水流的作用下, $\text{NH}_3\text{-N}$ 还可能进入地下水中,加重对地下水的氮污染。

b. 硝化作用。硝化作用是微生物将 $\text{NH}_3\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_3\text{-N}$,由两个连续而不同的阶段构成。第一阶段是亚硝酸细菌将 $\text{NH}_3\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_2\text{-N}$,一般土壤中亚硝酸累积并不多;第二阶段是由硝酸细菌将 $\text{NO}_2\text{-N}$ 氧化成 $\text{NO}_3\text{-N}$ 。硝化作用形成的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 是植物容易吸收利用的氮素,比 $\text{NH}_3\text{-N}$ 容易从土壤中淋失进入地下水。

c. 反硝化作用。土壤的反硝化作用包括生物和化学的反硝化作用。在农田土壤中,由化学反硝化作用引起的氮素损失意义不大,氮素损失主要由生物反硝化作用引起。土壤中由于硝化作用过程积累的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 在一定的生态条件下,如土壤湿度大、通气不良、可溶性有机物含量高时,可被嫌气性反硝化细菌作用,还原成 NO_3^- 、 NH_3 、 NO_2^- 、 NO 或 N_2 。反硝化作用对农业来说,具有导致土壤和肥料氮素损失以及氮氧化物污染环境的双重危害。

2.2 地下水氮污染途径分析

a. 通过包气带渗入。农田使用的氮肥,除一部分被植物吸收外,剩余部分残留在土壤里,在降水时,随雨水渗入地下污染地下水。污染程度与渗水量多少、包气带岩性的厚度和土壤性质等因素有关。

b. 地表水侧向渗入。生活污水和工业废水排入河道,不仅污染地表水,而且污染了的地表水又成为地下水的污染源。降雨时农田径流带入地表水体的氮化物占各种活动排放入水体氮素的 51%,施氮肥地区氮素的流失比不施地区高 3~10 倍^[3]。通过河道侧向补给地下水的水源具有较高的含氮量,必然影响地下水水质。污染的地表水要通过含水层中一段距离的渗透才能到达水源地。在渗透过程中,地表水中所含污染物通过土层的自净作用,浓度有所降低。地表水侧向渗入污染的特征是:污染影响仅限于地表水体的附近,呈带状或环状分布,污染程度取决于地表水污染程度、河道沿岸地质结构、水动力条件以及距岸边的距离。

c. 灌溉入渗。①利用地下水进行灌溉,使土壤中残留的氮化物随水渗入地下污染地下水。②利用污水进行灌溉,不仅把残留在土壤中的氮及其污染物带入地下,同时污水本身的污染物也渗入地下,造成双重污染。

2.3 影响氮在土壤中运移的因素

水和溶解态硝酸根的向下移动,受重力以及土壤水势差和化学势差控制。硝酸盐向深层移动取决于两个条件:①要有硝酸盐存在;②水向下移动。后一条件决定于水的渗漏,因为淋溶作用只能出现在

有过量水灌进土壤的时候。

影响硝酸根从土壤表层淋溶的因素和过程大致分为两类:一类影响土壤的水流,从而影响硝酸根的移动,因为硝态氮一般不受土壤吸附作用的影响;另一类影响土壤中氮素转化,从而影响硝酸根浓度。影响土壤中氮淋溶渗入的主要因素有降雨量、土壤性质、肥料种类和用量以及植物覆盖度等。

降水的数量和分布对硝态氮自土壤表层向下移动具有相当大的影响,采用 1991~2000 年滏西平原区年平均降水量与地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量进行相关分析,相关程度并不好。用年降水量与次年地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量进行相关分析,相关系数为 0.83,说明硝态氮的淋溶损失与土壤水的渗漏量呈明显的正相关,见图 1。土壤水超量下渗,土地表层硝态氮对地下水影响明显。

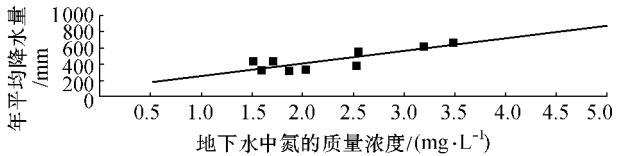


图 1 滏西平原区年降水量与次年地下水含氮量相关关系

渗漏量的大小除取决于降水量或灌溉水量外,还取决于土壤的物理性质,特别是土壤的质地。土壤砂性愈强,硝态氮淋溶损失的潜在可能性愈大,而粘重土淋溶较慢。采用 1991~2000 年地下水监测资料,对邢台市平原区 3 个水资源分区地下水含氮量进行分析,表明土壤性质决定 $\text{NO}_3\text{-N}$ 渗入地下水量,见表 2。

表 2 邢台市平原区地下水含氮量多年平均统计结果

分 区	面积 /km ²	水质监测站网/个	土壤性质	NO ₃ -N 质量浓度/(mg·L ⁻¹)
滏西平原	3 229	15	以粗砂、中砂为主	2.21
滏南平原	748	6	以细砂为主	1.16
黑龙港平原	4 934	18	以细砂、粘土为主	0.48

根据实验资料^[2],对于同一种土壤,氮肥淋失量的大小随氮肥品种及施用量的不同而有明显的差异,其中硝酸铵淋失量最高,尿素与硫酸铵的淋失量较低。氮肥淋失量的多少与施肥时期也有密切关系,特别是在植物根系尚未完全发育时,施用大量氮肥会加剧对地下水的污染。

国内外许多研究结果表明,地下水中硝态氮浓度的增加,与农田氮肥施用量的增加有关。根据邢台市滏西平原区氮肥使用量调查,在 1991~2000 年 10 年间,对氮肥年施用量(t/km²)与地下水中氮化物含量(mg/L)进行相关分析,相关程度很差。但通过

趋势分析 随着氮肥施用量逐年增加,地下水中氮化物含量增长明显,而且增长比例大于氮肥年施用量的比例,这是因为,氮肥使用后,除被庄稼吸收和各种消耗、流失等部分外,有一部分残留在土壤中,缓慢渗入地下水中。图2为邢台市滏西平原区氮肥年施用量和地下水氮化物含量历年变化曲线。

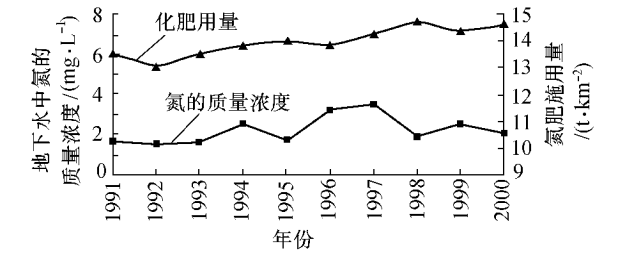


图2 邢台市滏西平原区氮肥施用量和地下水含氮量趋势

氮对地下水污染受降水量、土壤性质、植被、化肥品种等多种因素制约,其中使用氮肥多少是造成地下水氮污染的前提条件。土壤氮循环过程受土壤环境中生物、化学、物理因素影响,极其复杂。从理论上讲,在各类氮化物中, $\text{NO}_2\text{-N}$ 是含氮化合物分解过程的中间产物,也是有机污染的重要标志之一; $\text{NO}_3\text{-N}$ 是含氮有机物经无机化作用的最终产物; $\text{NH}_3\text{-N}$ 在水体中存在时,表示有机物处在分解过程中,可作为判断水体在近期遇到污染的标志。另一方面,由于土壤颗粒吸附 $\text{NH}_3\text{-N}$ 而几乎不吸附 $\text{NO}_3\text{-N}$,因此, $\text{NH}_3\text{-N}$ 基本上滞留在土壤上层或中层,而硝酸盐盐在下层大量存在^[2], $\text{NO}_2\text{-N}$ 作为硝化和反硝化过程的中间产物,存在时间有限,因而淋溶损失并不严重。

2.4 地下水硝酸盐污染程度及变化趋势分析

土壤中的氮以及施入土壤的肥料氮,在降水和灌溉水的作用下,会随土壤中水分淋溶损失地下,部分直接以化合物形式(如尿素)淋洗到土壤下层,大部分最终以可溶性 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 形式淋洗到土壤下层。

采用1991~2000年地下水监测资料,每年分别在5月、9月监测两次,对邢台市平原区3个不同分区进行分析,计算3种氮化物多年平均含量,结果 $\text{NO}_3\text{-N}$ 质量浓度最高,见表3。可见, $\text{NO}_3\text{-N}$ 容易被淋溶到地下水中,是造成地下水氮污染的主要原因。

根据邢台市平原区近10年地下水监测资料,利用各水质监测站的年平均值,分析浅层地下水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的含量及变化。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 随时间几乎没有变化,监测数据大部分未检出,没有明显的变化规律;但随时间增长,地下水中 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量逐渐增大,而 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量和增长率明显大于 $\text{NO}_2\text{-N}$,见图3~5。

对于较高浓度的含铵态氮溶液,在渗入排水作

表3 邢台市平原区地下水含氮量多年平均计算成果					
分区	$\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NO}_2\text{-N}$ 质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NO}_3\text{-N}$ 质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TN 质量 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NO}_3\text{-N}$ 所占比例 /%
滏西平原区	0.077	0.009	2.21	2.296	96.3
滏东平原区	0.175	0.016	1.16	1.351	85.9
黑龙港平原区	0.220	0.026	0.48	0.726	66.1

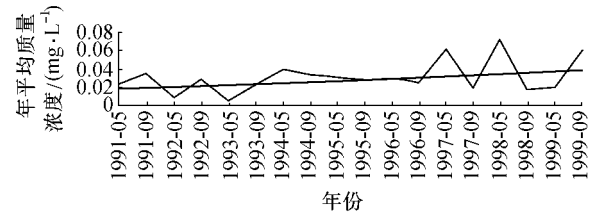


图3 $\text{NO}_2\text{-N}$ 变化趋势

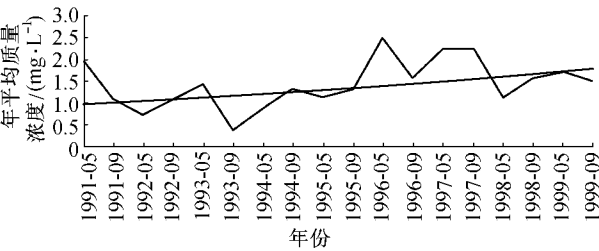


图4 $\text{NO}_3\text{-N}$ 变化趋势

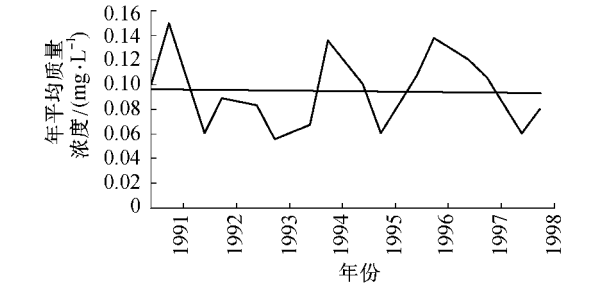


图5 $\text{NH}_3\text{-N}$ 变化趋势

用下,尽管土壤能够吸附一部分铵态氮,但是大部分铵态氮还是能随水流渗入下部水层和浅层地下水中,对土壤和地下水造成氮污染。

3 氮污染的危害

3.1 污染水资源

过量施肥或施肥方法不合理会增加磷、氮等养分的流失,造成地表水水体富营养化,对水生生物造成不良影响,而且水中一些氮化物还能增加人类的发病率。氮肥以硝态氮形式向地下水淋洗,会造成地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量过高,人们饮用这类地下水会导致食道癌、甲状腺肿等多种疾病。

根据邢台市地下水监测资料,滏西平原区1991年浅层地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 质量浓度为 0.81 mg/L ,1996年为 1.19 mg/L ,2000年为 1.49 mg/L ,平均每年递增

0.076 mg/L。朱庄水库地表水水质监测资料表明,朱庄水库水体中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 质量浓度 1990 年为 0.9 mg/L, 1996 年为 1.5 mg/L, 2000 年为 2.2 mg/L^[4], 说明长期使用氮肥对地表水、地下水均造成不同程度的污染。

3.2 破坏土壤结构

长期大量使用氮肥,特别是大量使用氨肥,会造成 ① NH_4^+ 进入土壤后,在其硝化作用过程中产生氢离子,使土壤逐渐酸化。 NH_4^+ 能够置换出土壤胶体微粒上起联结作用的 Ca^{2+} , 造成土壤颗粒分散,从而破坏土壤团粒结构。②土壤引入大量非主要营养成分或有毒物质,如硫酸铵中的硫酸根离子、氯胺中氯离子或尿素中的有毒物质缩二脲,对土壤微生物的正常活动有抑制作用。土壤酸化不仅破坏土壤性质,而且会促进土壤中一些有毒有害污染物的释放迁移或使之毒性增强,使土壤微生物和蚯蚓等减少,并加速土壤中一些营养元素的流失。③使土壤中有机质减少。根据全国土地肥力调查结果^[2],土壤中的有机质从原来的 5% ~ 8% 减少到现在的 1% ~ 2%,致使土壤严重板结,最终将丧失农业耕种价值。

3.3 影响人类健康

国外研究发现,硝酸盐会在食物和蔬菜中积累,含氮过多的蔬菜中硝酸盐含量是正常情况的 20 ~ 40 倍^[3],人类摄入的硝酸盐和亚硝酸盐有 81.7% 来源于蔬菜^[2]。人或牲畜食用含硝酸盐的食物后,硝酸盐在体内转化,会产生亚硝酸铵,亚硝酸铵容易与血红素中铁离子结合,导致高铁血红素白血症,同时亚硝酸铵也是强致癌物。硝酸盐、亚硝酸盐对人体健康具有致癌、致畸、致突变的严重危害。

4 治理措施

4.1 建立生态农业体系

在一定区域内因地制宜地规划、组织和进行农业生产,按照生态学原理,建立和管理一个生态上自我维持的低输入、经济上可行的农业生产系统,使该系统能在长时间内不对周围环境造成明显改变的情况下具有最大生产力。生态农业以保护和改善该系统内的生态动态平衡为主导思想,合理地安排生产结构和生产布局,促进物质在系统内部的循环利用,以尽可能减少燃料、肥料、饲料和其他材料的输入,从而获得生产发展、生态环境保护、能源的再生利用和经济效益四者统一的综合效益。

4.2 合理施用化肥

随着化肥使用量增加,粮食产量明显提高,但在高施肥阶段,随着施肥量增加,产量增加越来越慢,化肥损失量上升,对环境污染程度加重,所以,要从生产、生态和效益多方面考虑化肥使用量,做到合理

施肥。根据作物吸肥规律、土壤供肥性与肥料效应,在有机肥为基础的条件下,种植前提出氮、磷、钾、微量元素的适宜用量和比例以及相应的施肥技术。常用的方法有以下几种。

a. 氮磷钾比例法。在不同土壤肥力水平下,通过布点,进行多水平氮磷钾肥实验,得出氮磷钾肥的适宜用量,然后计算出三者之间的比例关系。在应用中只要确定一种养分的使用数量,就可以按养分之间的比例关系确定出其他养分的使用量。

b. 地力分区分配方法。在生产水平差异小、地力较均匀的农田,按土壤肥力高低分成若干等级,利用土壤普查、土壤养分概查资料和过去已有的田间肥料实验结果,结合实践经验,估计出每个配方区内比较适宜的肥料种类及使用量。

c. 肥料效应函数法。在不同肥力水平农田布置多水平、多点氮磷钾微量肥田间实验,求得作物产量与施肥量之间的函数关系,依据方程分别计算出经济最佳施肥量和最高产量施肥量。

4.3 有机无机结合的作物养分体系

实现综合作物养分管理,有机、无机肥料相结合,是提高产量和氮肥利用率的重要措施之一。邢台市近年来积极推行秸秆还田措施,取得明显效益。

秸秆是一种数量多、来源广、可就地利用的优质肥源,有补充和平衡土壤养分、补充土壤新鲜有机质、疏松土壤、改善土壤理化性状和提高土壤肥力的作用。秸秆分解时所产生的有机质能促进土壤难溶性磷酸盐转化为弱酸溶性磷酸盐,提高其有效性。在粮田规模化生产、机械化作业和有秸秆还田机器及适宜的耕作技术条件下,实行秸秆还田,提高土壤有机氮含量,能使土壤有机质逐年提高,成为增加农田有机肥投入、提高土壤肥力和土壤生产力的有效途径。在邢台市平原区,连续 4 年实施小麦秸秆和玉米秸秆直接还田后,土壤物理性质明显改善,土壤爽松,在没有增加化肥使用量前提下,不仅粮食高产稳产,土壤肥力和有机质也明显提高。

参考文献:

[1] 刘凌,王瑚.地下水污染趋势预测研究[J].水文,1998 (2) 26 ~ 31.
[2] 崔玉亭.化肥与生态环境保护[M].北京:化学工业出版社,2000.
[3] 曲格平.环境保护知识读本[M].北京:红旗出版社,1999.
[4] 吴爱群,乔光建.朱庄水库水环境时空变化规律分析[A].中国水利学会 2002 年学术年会论文集[C].北京:中国三峡出版社,2002.

(收稿日期 2003-03-18 编辑 胡新宇)