

# 氮对地下水的污染预测模型

刘 翔 刘 兆 昌 朱 琨

(清华大学环境工程系)

**摘要** 本文利用分段模拟试验法,研究氮在土壤中的行为及其污染地下水的途径。在此基础上建立了地下水污染的氮预测模型,并用现场试验监测数据对该模型进行验证和修正。模型预测表明:产生地下水氮污染的主要因子是硝酸根,而反硝化过程是土壤去除硝酸根的主要途径。因此,保持一定厚度的厌氧土层以利于反硝化作用是防止产生土壤和地下水氮污染的最有效方法。

**关键词** 氮;地下水污染;预测模型。

目前,世界上许多国家都发现,地下水中有硝酸盐污染,其浓度尚在持续增高。在我国以地下水为主要水源的北方地区,几乎所有城市的地下水中硝酸盐的检出水平有明显上升趋势。氮的污染是一个世界性的环境问题,越来越引起人们的重视,然而氮又是农业生产的重要肥料。因此研究氮对地下水的污染并提出有效的防治措施,则是当前亟待解决的环境问题之一。

## 一、氮污染地下水的途径及模型

### 1、氮在土层中的行为

氮在自然界中的存在形式很多,其相互间的转化极其复杂。在土壤和地下水中的形态主要有四种:有机氮、氨氮、硝态氮(包括硝酸氮和亚硝酸氮)和大气态氮。它们之间的相互转化如图1所示。

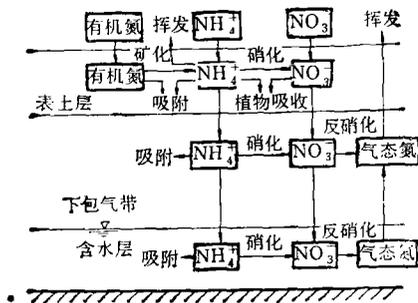


图1 氮的形态及其转化途径示意图

### 2. 污染途径

地下水中氮的来源主要有以下几种:

- (1) 污水或固体废物的排放以及农业化肥的施用。氮被投配到土层中、随水分入渗而进入地下水。
- (2) 由污染的地表水补给地下水而将氮直接带入含水层。
- (3) 先期污染的含水层中氮的释放。
- (4) 氮随雨水进入地下水。

在以上几种形式中,第一种最为主要,并带有普遍性。本文将着重就这种方式所形成的地下水污染预测进行讨论。

### 3. 模型研究范围

根据土壤-植物-地下水系统中各单元的功能和特点,并考虑到氮的性质,可以分层研究氮在土壤及地下水中的迁移、转化规律。研究范围如图1。

## 二、试验方法及步骤

### 1. 土壤理化参数

为符合现场实际情况,模拟试验选用当地的土样,并模拟现场条件进行。测定参数及测定方法如下:

颗粒级配←(筛分法);

有机物含量←(电热板加热-重铬酸钾法);

土壤缓冲能力←(酸碱当量法);

阳离子交换容量←(醋酸铵法)。

## 2. 弥散试验

弥散系数是研究水分及溶质在土层和含水层中运移的重要参数。弥散试验可在实验室和现场分别进行。室内采用土柱试验法、示踪剂选用放射性同位素氚 ( $T_3$ )，现场则通过观测井试验，因其涉及地下水，示踪剂选用保守性物质氯离子。

## 3. 模拟试验

在实验室条件下，模拟现场实际情况对氮的迁移和转化进行研究，以期建立描述过程机理的数学表达式并确定相应的参数值。所进行的试验有：

(1) 有机氮矿化试验 模拟有机氮在表土层中矿化成无机氮的过程。

(2) 吸附试验 研究氮 (主要是  $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ ) 在土层中迁移时被吸附的过程机理。

(3) 硝化和反硝化试验 硝化和反硝化作用是土层中氮去除的主要途径。在特定的环境条件下，通过测定氮浓度的时空变化曲线，拟合出相应的动力学方程和反应速率常数。

(4) 淋溶试验 研究氮在土层中随水分而运移的规律。

(5) 氨挥发试验 测定氨在田间的挥发速率。

(6) 植物吸收试验 由于氮是植物生长必不可少的元素，因此，氮被植物吸收是氮的重要归宿。采用统计学方法，推求植物对氮的平均吸收率。

## 4. 整体系统试验

整体试验包括室内土柱试验和现场试验。

室内土柱试验建立氮在土层中迁移、转化的整体数学模型。试验装置如图 2。

现场试验则是以现场实际监测数据，对所建立的模型进行验证和修正。

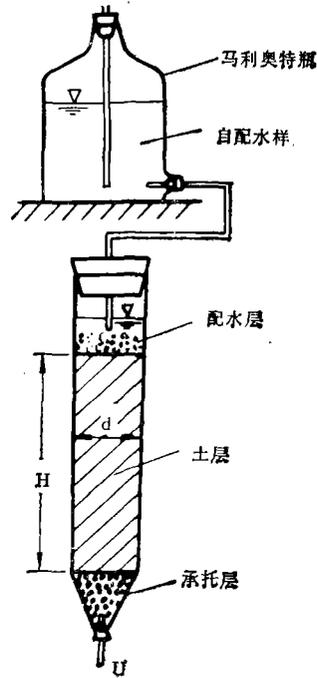


图 2 室内土柱试验装置示意图

## 三、试验结果和模型验证

### 1. 试验结果

通过以上室内和现场试验，得到氮的迁移、转化方程。

(1) 有机氮的矿化满足一级动力学方程：

$$\begin{cases} 1/c = 1/c_0 + b/t \\ dc/dt = -k_0 \cdot c \end{cases} \quad (1)$$

(2) 铵的吸附符合 Langmuir 公式：

$$S = \frac{k_1 \cdot S_0 \cdot c_{N_1}}{1 + k_1 \cdot c_{N_1}} \quad (2)$$

(3) 硝化过程和反硝化过程均为一级反动力学过程：

$$dc_{N_1}/dt = -k_2 \cdot c_{N_1} \quad (3)$$

$$dc_{N_2}/dt = -k_3 \cdot c_{N_2} \quad (4)$$

(4) 硝酸根的淋溶可用弥散方程描述：

$$\frac{\partial c_{N_3}}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_{N_3}}{\partial z^2} - v \cdot \frac{\partial c_{N_3}}{\partial z} \quad (5)$$

(5) 氨的挥发可近似用线性方程描述：

$$dc_{N_1}/dt = -k_4 \quad (6)$$

(6) 植物吸收可利用年均公式计算:

$$\begin{cases} dc/dt = -k_s \\ k_s = m \cdot T_u \end{cases} \quad (7)$$

2. 预测模型

在表土层和下包气带中,氮迁移、转化的机理有所不同,故分别建立数学模型。

表土层:

$$\begin{cases} -\frac{\partial c_{N_1}}{\partial t} = v \cdot \frac{\partial c_{N_1}}{\partial z} + (k_2 + k_4) \left( c_{N_1} + \frac{\rho \cdot S}{n} \right) - k_1 \cdot c_{N_1} + k_{s1} \cdot c_{N_1} + \frac{\rho}{n} \frac{\partial S}{\partial t} \\ -\frac{\partial c_{N_2}}{\partial t} = v \cdot \frac{\partial c_{N_2}}{\partial z} - k_2 \cdot c_{N_1} + k_{s2} \cdot c_{N_1} - k_0 \cdot c_{N_2} \\ S = \frac{k_1 \cdot s_0 \cdot c_{N_1}}{1 + k_1 \cdot c_{N_1}} \end{cases} \quad (8)$$

下包气带:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_{N_1}}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_{N_1}}{\partial z^2} - v \cdot \frac{\partial c_{N_1}}{\partial z} - (k_2 + k_4) \cdot \left( c_{N_1} + \frac{\rho \cdot S}{n} \right) - \frac{\rho}{n} \cdot \frac{\partial S}{\partial t} \\ \frac{\partial c_{N_2}}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_{N_2}}{\partial z^2} - v \cdot \frac{\partial c_{N_2}}{\partial z} + k_2 \cdot c_{N_1} - k_3 \cdot c_{N_2} \\ S = \frac{k_1 \cdot s_0 \cdot c_{N_1}}{1 + k_1 \cdot c_{N_1}} \end{cases} \quad (9)$$

(1)~(9)式中,  $c$  为无机氮浓度 (ppm);  $c_{N_1}$  为氨氮浓度 (ppm);  $c_{N_2}$  为硝态氮浓度 (ppm);  $S$  为土壤的氨氮吸附量 (mg/kg<sub>±</sub>);  $t$  为时间 (d);  $b$  为常数;  $k_0$  为矿化速率常数 (d<sup>-1</sup>);  $k_1$  为吸附平衡常数 (ppm<sup>-1</sup>);  $k_2$  为硝化速率常数 (d<sup>-1</sup>);  $k_3$  为反硝化速率常数 (d<sup>-1</sup>);  $D$  为水力弥散系数 (m<sup>2</sup>/d);  $z$  为垂直坐标 (m);  $v$  为水运移速率 (m/d);  $k_4$  为挥发速率常数 (ppm/d);  $m$  为吸收系数;  $k_s$  为吸收速率常数 (ppm/d);  $T_u$  为植物蒸腾速率;  $\rho$  为土壤密度 (g/cm<sup>3</sup>);  $n$  为土壤有效孔隙率。

方程(8)和(9)的耦合,即得到地下水的氮污染预测模型。

该预测模型为二元偏微分方程组,一般采用数值法求解。本文所选用的解法为有限差分法和有限单元法,通过计算机求解。计算机程序框图见图 3。

3. 模型验证

选用沈阳土地处理系统运行的实际监测数据对预测模型进行验证。监测数据与模型计算值的比较见图 4。

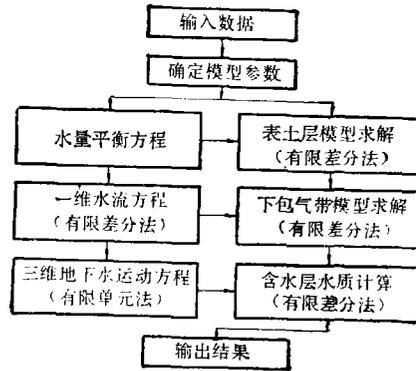


图 3 氮模型运算程序框图

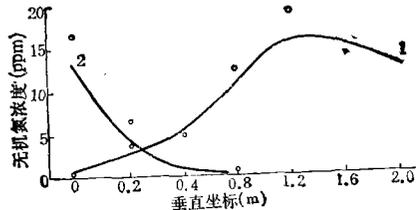


图 4 模型检验拟合曲线 (I)  
 1. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 模拟曲线 (r = 0.84)  
 2. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 模拟曲线 (r = 0.99)

由图 4 可知,实测数据与模型预测值具有较好的相关性。因此,运用该模型进行地下水的氮污染预测是可行的。

四、讨 论

通过模拟试验和模型预测,弄清了氮在土层中迁移、转化的规律及其对地下水的污染形式,从而对地下水污染的防治具有一定的指导意义。

1. 试验表明, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 作为硝化过程和反硝化过程的中间产物,在一般情况下进一步

转化为 $\text{NO}_3^-$ 或 $\text{N}_2\text{O}$ 的速率很快。因此,尽管在某段时间内有些局部区域中的 $\text{NO}_2^-$ 可能达到较高的浓度,但对全局和远期不会产生积累现象,只有在特殊情况,如含水层处于好氧与厌氧之间的临界状态,且有较充足的氮源条件下, $\text{NO}_2^-$ 才有可能对地下水产生较严重的污染。

2. 土壤对有机氮和铵具有很强的吸附能力,而且在表土层中还有微生物进行强烈的矿化和硝化作用,因此有机氮和铵很难穿透非饱和土层而污染地下水。当存在 2.0 米以上的非饱和层时,它们几乎不可能对地下水产生较明显的影响。而 $\text{NO}_3^-$ 则很容易随水分迁移,所以 $\text{NO}_3^-$ 是地下水最主要的氮污染因子,这一点亦被实际调查资料所证实。

3. 有机碳是反硝化作用必不可少的能源,但由于在耕作层中含量丰富,因此它不是反硝化的制约因素,影响 $\text{NO}_3^-$ 浓度最主要的因子是 $\text{NO}_3^-$ 的迁移和弥散。

4. 综上所述,防止地下水氮污染最有效的方法是去除 $\text{NO}_3^-$ ,而反硝化是土壤去除 $\text{NO}_3^-$ 的主要过程。所以只要保持一定厚度的厌氧层,即可防止 $\text{NO}_3^-$ 污染地下水。例如土地处理系统所必需的淹水期,就是为了达到去除 $\text{NO}_3^-$ 的目的。

另外还需对进入土层中的氮进行总量控制,具体的控制目标可根据模型预测值确定。

### 参 考 文 献

- [1] 张逢甲等,中国环境科学,6(5),32(1986).
- [2] 谢鹏,土壤学报,25(2),175(1988).
- [3] 潘乐华等,土壤通报,19(3),100(1985).
- [4] 刘兆昌等,环境科学学报,10(2),160(1990).
- [5] Wilson, J.T. et al., *J. Environ. Qual.*, 10(4), 501(1981).
- [6] Stanford, G. and Smith, S. J., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36(3), 465(1972).
- [7] Devitt, D. et al., *J. Environ. Qual.*, 1(3), 283(1976).
- [8] Critten, J.C. et al., *Water Resources Research*, 22(3), 271(1986).

(收稿日期: 1991 年 4 月 11 日)

(上接第33页)

而铈冶炼碱渣浸出液中毒 24h, 蚤的不动数都没有超过 50%, 96h  $\text{EC}_{50}$  值为 89%。两者相差 533 倍。可见氰渣的毒性明显大于铈冶炼碱渣的毒性。

### 三、小 结

1. 氰渣浸出液和铈冶炼碱渣浸出液对大型蚤有一定的毒性。氰渣 24h 蚤的半数运动受抑制浓度  $\text{EC}_{50}$  值为 7.5%, 48h 及 96h 分别为 0.24% 及 0.167%。所测得的半数致死浓度  $\text{LC}_{50}$  值, 48h 为 0.43%, 96h 为 0.19%。铈冶炼碱渣浸出液 96h  $\text{EC}_{50}$  值为 89%。可见氰渣浸出液的毒性明显大于铈冶炼碱渣浸出液的毒性。

2. 大型蚤能较好地反映废渣的毒性, 其生物测试系统是评价废渣环境污染的快速、敏感、经济的毒性测试方法, 值得推广。

### 参 考 文 献

- [1] 修瑞琴, 海洋湖沼通报, 29(3), 77(1980).
- [2] APHA AWWA WPCF, *Standard Method for The Examination of water and wastewater*, p. 685, 15th Edition, APHA, Washington, D. C. U.S.A. 1980.
- [3] USEPA, *Water Quality Criteria*, pp.1-6, EPA Research Seris, Washington D. C., 1972.
- [4] Berglind, R. and G. Dare Bull, *Environ. Connam. Toxicol.*, 33, 63(1984).
- [5] 蔡宏道主编, 环境污染与卫生监测, 第 91 页, 人民卫生出版社出版, 1981.

(收稿日期: 1991 年 2 月 9 日)

**Inhibition of Chromium to the Anaerobic Digestion.** Wang Jusi, Zhao Libui, Jia Zhiping (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica), Wang Zhenglan, Guo Yue (Beijing Solar Energy Institute): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 2—7

The inhibition of Chromium ion to anaerobic digestion process was studied. The major toxicity to the anaerobic system was caused by the dissolved Chromium ion in the digestion system. When the daily addition dosage of  $Cr^{+3}$  to the digestion system was less than 20mg/L, between 36-109mg/L and higher than 141mg/L, gas production would be reduced by less than 20%, 20—40% or higher than 40%, corresponding to light, significant, and serious inhibition effects, respectively. There was no inhibition observed when the daily addition dosage of  $Cr^{+6}$  was less than 14mg/L, while the daily addition of  $Cr^{+6}$  was reached to 36mg/L and more than 70mg/L, the inhibition effects were significant and serious, respectively. When the percentages of daily addition amount of  $Cr^{+3}$  and  $Cr^{+6}$  in active sludge (dry weight) were less than 0.1% and 0.04%, it did not show any effect on the digestion process. In order to keep good running of the anaerobic digestion system, the concentration of dissolved  $Cr^{+3}$  in digestion solution should be less than 0.5mg/L. When the concentration of  $Cr^{+3}$  was more than 2.5mg/L, the inhibition effect was serious, while for  $Cr^{+6}$ , the corresponding levels were 0.4mg/L and 2.8mg/L, respectively.

**Key Words:** anaerobic inhibition; chromium.

**Prediction Model of Groundwater Pollution by Nitrogen.** Liu Xiang, Liu Zhaochang, Zhu Kun (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing, P. R. C): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 8—11

In the paper, the transport and transformation of ammonia-N and nitrate-N and ways of ground water contamination by the nitrogens were studied through a method of simulation tests by dividing the soil into profiles. Based on the research results, prediction models of subsoil and ground water pollution by nitrogen were deduced and then verified and improved through field observations.

The modeling output indicates that the most effective means to protect soil and ground water from nitrogen pollution is to remove nitrate. It is necessary to keep an anaerobic soil zone with a certain thickness, for nitrate can be eliminated easily by denitrification reactions in the zone.

**Key Words:** nitrogen; groundwater pollution; modelling; denitrification.

**Levels of Urinary 1-Hydroxypyrene of Road Cleaning Workers in Beijing.** Zhao Zhenhua, Quan Wenyi, Tian Dehai (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 12—15

Levels of 1-hydroxypyrene in urine were analysed by HPLC for 29 road cleaning workers in Beijing city and 21 herdsmen in Inner-Mongolian grassland where the atmosphere is not polluted by industry and coal burning. Mean urinary 1-hydroxypyrene of road cleaning workers was 0.97( $\mu$ mol/mol creatinine) in winter and 0.14( $\mu$ mol/mol creatinine) in summer. The levels of 1-hydroxypyrene in the urine of herdsmen were very similar as compared with those for workers in summer. Statistical treatment shows that there is a very significant difference between the samples collected in winter and in summer ( $n=29$ ,  $t=5.422$ ,  $p<0.001$ ).

**Key Words:** 1-hydroxypyrene; polynuclear aromatic hydrocarbons.

**Effect of Natural Aquatic Dissolved Organic Matter on Fen-valerate Toxicity.** Han Shuokui (Dept. of Environmental Sciences, Nanjing University) G. T. Fan (Dept. of Environmental Biology, University of Guelph, Canada) B. K. Burnison (National Water Research Institute, Canada): *Chin. J. Environ. Sci.* 12(6), 1991, pp. 16—17

Natural aquatic dissolved organic matter (DOM) was separated into four fractions on the basis of molecular size. The toxicity of insecticide fenvalerate to *Daphnia magna* was significantly increased by the addition of ten times the natural concentration of 1 $\mu$ —0.2 $\mu$  size fraction of DOM and, as a result, the  $EC_{50}$  of the insecticide reduced from 0.76 $\mu$ g/L to 0.29 $\mu$ g/L. Other fractions (0.2—30k M. W., 30k—10k M. W.) of DOM did not affect or very slightly decreased the toxicity. The extent of adhesion to *Daphnia* was found to be proportional to the concentration of fenvalerate, but showed no correlation to the size fraction of DOM under consideration.

**Key Words:** natural dissolved organic matter; fenvalerate; *Daphnia magna*; toxicity.

**Effects of Calcium and Aluminium Ions on Flocculating Process of Kaolin Using Polyacrylamide as Flocculant.** Di Pingkuan, Shan Zhongjian (Beijing Graduate School, China Univ. of