

污染河水中氨氮对浅层地下水的影 响

李志萍¹, 张金炳^{1,2}, 屈吉鸿¹, 沈照理³

1. 华北水利水电学院岩土工程系, 河南郑州 450008

2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083

3. 中国地质大学水资源与环境工程学院, 北京 100083

摘要: 氨氮是目前地表水和地下水的一个重要污染源. 室内试验选用 3 种天然砂土作为渗透介质, 以生活污水模拟污染河水, 经过近 10 个月的土柱试验, 发现氨氮在粗砂中第 17 天达吸附饱和, 第 18—140 天去除率小于 10%, 在中砂中第 130—140 天吸附饱和, 以后均发生解吸出水浓度大于进水浓度. 野外实验凉水河的氨氮浓度为 46.86 mg/L 和 26.95 mg/L 时, 地下水的氨氮浓度均小于 1.10 mg/L, 表明凉水河对地下水的实际影响不如室内大, 原因是底泥、河床下部渗透介质的厚度和岩性以及河水渗漏量的影响. 排污河还清试验表明, 排污河清淤、灌入清水后, 会很明显地把排污河下部渗透介质中的氨氮带到地下水中, 造成地下水的二次污染.

关键词: 排污河; 氨氮; 地下水.

中图分类号: P641.73; X703

文章编号: 1000-2383(2004)03-0363-06

收稿日期: 2003-09-25

Influence on Shallow Groundwater by $\text{NH}_4\text{-N}$ in Polluted River

LI Zhi-ping¹, ZHANG Jin-bing^{1,2}, QU Ji-hong¹, SHEN Zhao-li³

1. Department of Geotechnical Engineering, North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou 450008, China

2. School of Civil and Environmental Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China

3. School of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: $\text{NH}_4\text{-N}$ pollution in surface water and groundwater is currently very severe. Experiment simulation of $\text{NH}_4\text{-N}$ migration was carried out in a column filled with three kinds of natural sand under the reflux of domestic sewage. Adsorption saturation of $\text{NH}_4\text{-N}$ in the column was reached within 17 days for the coarse sand and 130—140 days for the medium sand, suggesting the easiness of $\text{NH}_4\text{-N}$ migration to groundwater. However, the field test in Liangshui River and its groundwater is incompatible with the experimental observation. When the concentration of $\text{NH}_4\text{-N}$ reached 46.86 and 26.95 mg/L in Liangshui River, the groundwater has a $\text{NH}_4\text{-N}$ concentration of less than 1.10 mg/L. The little influence of Liangshui River on the groundwater $\text{NH}_4\text{-N}$ was attributed to the bottom mud, the thickness and character of the infiltration media underlying the river bed as well as the seepage quantity of the river. Importantly, the $\text{NH}_4\text{-N}$ absorbed by the penetration media underlying the sewage-received river would be transported into the groundwater after addition of clean water and cleanup of the mud, causing a secondary pollution of groundwater.

Key words: sewage-received river; ammonia nitrogen; groundwater.

随着工业的发展和人口的增加, 世界河流污染日益严重, 其中氮污染尤为普遍 (汪民等, 1993; Mercado *et al.*, 1988; Stauffer, 2000; 刘鸿志和卢雪云, 2001). 如莱茵河经过 20 年的治理, 氨的浓度

虽然已经下降, 但是由于化肥的大量使用, 硝酸盐的浓度却上升了. 我国七大水系: 长江、珠江、松花江、辽河、黄河、淮河和海河氨氮均出现超标. 我国地下水污染严重, 其中尤以北方地区最为严重, 主要污染

指标包括亚硝酸盐和氨氮等. 本文以北京凉水河为例研究长期排污河中的氨氮对邻近浅层地下水的影
响,并通过室内模拟试验探讨氨氮在不同渗透介质
中迁移转化的主要机理和规律,以及排污河还清后
河床中残留的氨氮对地下水的影响.

1 室内模拟柱试验

1.1 试验概况

试验装置主体为 3 根内径 0.15 m、高 1.5 m 的
有机玻璃柱,柱内最下段装有 0.15 m 厚的粗粒石英
砂作为承托层,上段填充 1.2 m 的砂土.选用的 3 种
砂土均取自北京丰台区的原状土,分别装在 1 号柱、
2 号柱和 3 号柱内,其物理化学性质见表 1.据土壤
颗粒级配分析,3 种砂土分别为粗砂、中砂和中砂,
其中 2 号柱中砂粒径小于 0.2 mm 的占 53.5%,
0.2~0.45 mm 占 36.56%;3 号柱中砂粒径小于
0.2 mm 的仅占 15.4%,0.2~0.45 mm 的占
60.37%,0.45~0.9 mm 的占 23.95%.采用定水
头连续供水,在水面下 0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 及
1.2 m 处分别设置饱水取样孔,在相同的深度与饱
水取样孔垂直的位置设置陶土头取样孔,监测因土
柱表层堵塞形成非饱和流时的水质变化.在土柱的
0.2,0.6 和 1.0 m 深度处分别设测压管,监测污水下渗
的水动力学特征,求取渗透系数 k .试验配水模拟排
污河水质,为了延缓土柱堵塞的时间,同时考虑到污
染河水中重金属和有机污染比较普遍,故取中国地
质大学(北京)生活污水预沉淀 1 d 后,加入硝酸铅、
重铬酸钾和汽油,搅拌均匀,静置 1 d 后由水泵送到
高位供水箱,同时向 3 个土柱供水.土柱用箔纸遮
盖,以起到避光作用.

污水灌入土柱试验历时近 10 个月(2001—11—
18——2002—09—02).试验运行初期,3 个土柱均
为饱水状态,通过饱水取样孔取样,由于污染物质在
砂柱中的截留、吸附和沉淀等作用,造成砂柱的堵

塞,砂柱由饱水状态转变为非饱水状态,分别从第
57 天(1 号柱)和第 48 天(2 号柱和 3 号柱)起改用
真空泵从陶土头取样孔抽取包气带水样,试验后期
关闭陶土头取样孔,仅取进水和出水水样进行研究.
氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定.

1.2 试验结果及讨论

1.2.1 氨氮变化规律 氨氮的进水浓度为 34.9~
64.0 mg/L.由于试验过程中氨氮的进水浓度经常
变化,本次采用去除率=(进水浓度-某深度处的浓

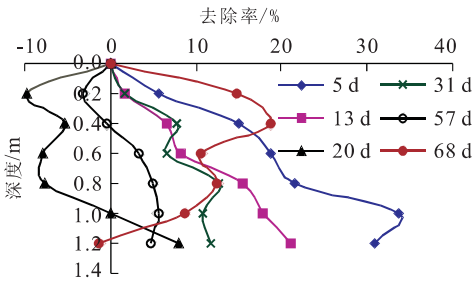


图 1 1 号柱氨氮去除率随深度变化曲线
Fig. 1 Profile of removal ratios of ammonia nitrogen
in column 1

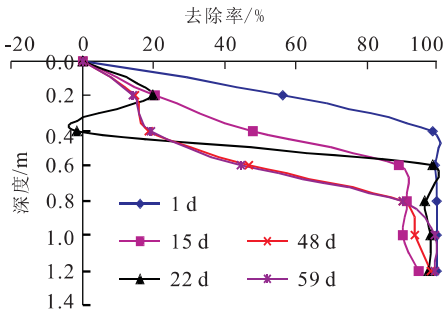


图 2 2 号柱氨氮去除率随深度变化曲线
Fig. 2 Profile of removal ratios of ammonia ni-
trogen in column 2

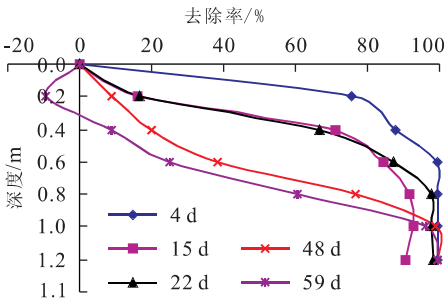


图 3 3 号柱氨氮去除率随深度变化曲线
Fig. 3 Profile of removal ratios of ammonia nitro-
gen in column 3

表 1 砂土物理化学性质指标

Table 1 Physico-chemical parameters of sands

土柱编号	孔隙度	不均匀 系数	渗透系数/ ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	阳离子交换容量* / ($10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
1 号柱	0.395 0	1.728	0.023 0	1.775 5
2 号柱	0.430 8	3.462	1.4×10^{-4}	2.036 0
3 号柱	0.408 0	2.483	1.6×10^{-4}	2.651 7

注: * 测试单位为中国农业大学.

度)/进水浓度 $\times 100$ 对氨氮的浓度变化进行分析。饱水的试验早期氨氮去除率随深度的变化规律(图 1,2,3):1 号柱,在第 17 天以前氨氮去除率随深度增加而增加,第 17 天以后随深度变化规律不明显,如第 13 天时 0.2 m 为 1.66%,0.6 m 为 8.30%,1.0 m 为 17.84%;2 号柱和 3 号柱,氨氮去除率均随深度增加而增加,如 2 号柱在第 59 天时 0.2 m 为 14.36%,0.6 m 为 44.95%,1.0 m 为 99.43%;3 号柱在第 34 天时 0.2 m 为 15.16%,0.6 m 为 63.41%,1.0 m 为 98.80%。

1.2 m 深度处氨氮去除率随时间的变化规律(图 4):1 号柱,在第 17 天(孔隙体积数为 17.326,相对浓度为 0.93)时基本产生穿透,以后氨氮浓度变化不大,去除率大多小于 10%,第 140 天以后为负去除,说明氨氮发生了解吸。2 号柱和 3 号柱从试验开始去除率一直很高,均在 90%以上,2 号柱到第 131 天(孔隙体积数为 7.924,相对浓度为 0.98),3 号柱到第 141 天(孔隙体积数为 8.744,相对浓度为 1.02)时氨氮达到吸附饱和产生穿透,随后氨氮发生解吸为负去除。

1.2.2 讨论 三柱氨氮的迁移转化经历了 3 个阶段。1 号柱:第 17 天以前,出水浓度小于进水浓度,并且出水浓度随时间逐渐增大,第 17 天时氨氮基本产生穿透;第 18—140 天,出水浓度仍然小于进水浓度,但进出水浓度非常接近,去除率大多小于 10%;第 141—225 天,出水浓度大于进水浓度。第一阶段,

主要是氨氮达到吸附饱和产生穿透的过程,该过程中也会伴随硝化作用,但硝化作用不对氨氮浓度变化起主导作用;第二阶段,前期有微弱的硝化作用发生,后期可能还会有少量的吸附作用存在,造成本阶段的氨氮去除率很低;第三阶段,氨氮达到吸附饱和产生解吸,故氨氮出水浓度大于进水浓度。

2 号柱和 3 号柱经历的 3 个阶段为:2 号柱在第 1—106 天,3 号柱在第 1—96 天,出水浓度很小,比进水降低了 10 多倍;2 号柱在第 107—141 天,3 号柱在第 97—131 天,出水浓度比进水分别降低了 1~2 倍和 2~3 倍左右;2 号柱在第 142—216 天,3 号柱在第 132—216 天,出水浓度比进水浓度有所升高,但升高幅度不大。第一阶段,由于 2 号柱和 3 号柱为中砂,粘粒物质含量大(表 2),吸附作用显著,再加上本阶段前期的硝化作用,故出水的氨氮浓度很小,去除率很高($>90\%$);第二阶段,随着渗流时间的延长,氨氮吸附渐趋饱和,所以 2 号柱和 3 号柱出水的氨氮浓度开始回升,直至第 131 天和第 141 天分别达到吸附饱和产生穿透;第三阶段,同样发生了氨氮的解吸。

每一种介质都有一定的吸附容量,当达到吸附饱和时,吸附作用对氮的去除就会很快失效,前面的试验结果也证实了这一点,当氮产生穿透以后发生了氮的解吸现象。可见,不管是粗砂,还是中砂,氨氮很容易在其中迁移,对地下水构成威胁,只是由于粗砂粒径大,不均匀系数小,污水通过粗砂时渗透流速快,氨氮能够更迅速地进入地下水,而在中砂中,氨氮需要足够的时间,待其达到吸附饱和后同样也能进入地下水,对地下水造成污染。

2 凉水河对地下水影响的野外试验

凉水河属北运河水系,河道全长 53 km,流域面积 555 km²。随着北京市经济的飞速发展,凉水河已逐渐变成了一条污水河,主要容纳两岸的工业和生活污水。凉水河有着几十年的纳污历史,污染河水的长期渗漏势必会在其河床下部含水层中存在一定范

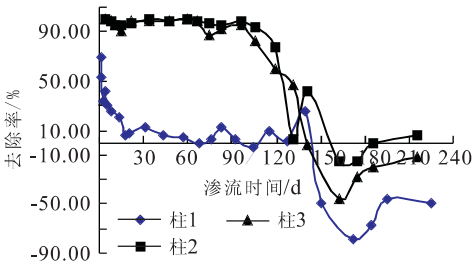


图 4 1.2 m 深度处氨氮去除率随渗流时间变化曲线
Fig. 4 Removal ratios of ammonia nitrogen in three columns at the depth of 1.2 m

表 2 凉水河及各井氨氮浓度(2002—06—10)

Table 2 Concentration of nitrogen in Liangshui River and wells

水样名称	河水(2002—06)	河水(2002—04)	1 [#]	2 [#]	3 [#]	煤厂
$\rho(\text{NH}_4\text{-N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	39.77	56.34	2.48	1.47	0.72	0.39

2 号柱和 3 号柱比较接近. 由于野外渗透介质的厚度比室内大得多, 岩性上细颗粒物质的含量也比室内土柱多, 所以影响了 $\text{NH}_4\text{-N}$ 向下迁移进入地下水, 造成地下水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量低.

(3) 渗漏量的影响. 室内试验仅进行了 200 多天, 土柱上部形成的底泥很少, 最后 1 号柱粗砂的渗流量只有几 mL/h , 而 2 号柱和 3 号柱中砂的渗流量有几十 mL/h . 实际排污河的情况比室内土柱要复杂得多, 不仅排污河纳污的历史久远, 河水水质复杂多变, 而且在河床底部形成了一定厚度的底泥, 所有这些因素都影响着河水的渗漏量. 凉水河目前的渗漏量无法得知, 但根据经验推测应该很小. 河水作为 NH_4^+ 向下迁移的载体, 河水渗漏量的减小将直接影响进入地下水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的含量.

3 排污河还清室内模拟试验

本试验所要模拟研究的是当对污水河进行清淤治理, 河流还清后清水会不会把截留在河床下部渗透介质中的氨氮带回到地下水中, 造成地下水的污染, 具有十分重要的现实意义.

3.1 试验概况

利用室内试验中已经连续灌入 200 多天污水的试验土柱, 用自来水代替原来的试验配水, 同时加入 3 个土柱, 连续监测各柱流量及出水的氨氮浓度变化情况, 试验历时 51 d.

3.2 试验结果及讨论

清水通过土柱时, 出水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 随时间的延长浓度逐渐降低(图 6), 如 3 柱回灌出水的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度在第 1 天时分别为: 57.58, 29.58 和 41.36 mg/L , 第 23 天时分别为: 26.4, 21.76 和 21.55 mg/L , 第 51 天时分别为: 8.32, 10.39 和 10.18 mg/L .

自来水中含有一定量的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 本试验

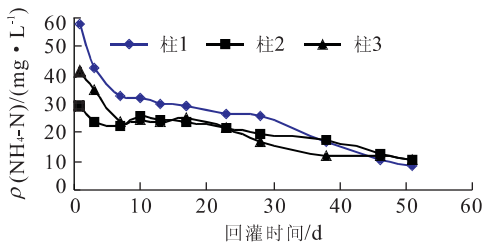
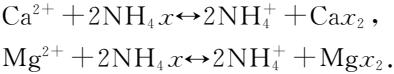


图 6 回灌出水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度变化曲线

Fig. 6 Concentration of ammonia nitrogen in leaching

中测得 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的平均浓度分别为: 38.74 mg/L 和 15.71 mg/L , 它们的离子交换能力要强于 NH_4^+ , 当水通过土柱时, 水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 和土中吸附的 NH_4^+ 发生阳离子交换反应, 将土中的 NH_4^+ 置换出来, 具体的反应方程式如下:



随着时间的推移, 土中吸附的 NH_4^+ 不断地被水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 交换出来, 土中 NH_4^+ 的量不断减少, 故回灌出水的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度不断降低.

室内和野外在 1.0 m 范围内 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的吸附量相差不多(表 5), 但是野外河床下部渗透介质的厚度要远远大于室内, 其总的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 吸附量也要远远大于室内. 室内在这样的吸附状况下, 清水回灌仅 51 d 也有相当数量的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 解吸进入地下水, 由此可以推断出将来如果对凉水河进行清淤、清水回灌, 那么灌入河道的清水势必会把河床下部渗透介质中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 带入到地下水中, 从而造成对地下水的污染.

4 结论及建议

(1) 室内试验表明氨氮很容易在渗透介质中迁移, 对地下水造成污染, 所不同的只是氨氮在粗砂和

表 5 土中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 吸附量对比

Table 5 Adsorption quantity of ammonia nitrogen in soils

室内土柱 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			凉水河土样 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
土层深度/m	1 号柱	2 号柱	3 号柱	土壤埋深/m	凉 1
0.05~0.1	20.33	14.76	10.48	底泥	555.60
0.1	15.37	16.39	11.53	0.2	13.70
0.2	17.13	15.77	12.12	0.4	17.22
0.4	23.52	13.91	49.90	0.6	20.78
0.6	23.29	14.99	27.91	0.8	16.55
1.0	30.66	23.19	35.40	1.0	36.37

中砂中达到吸附饱和时所需的时间不同。(2)野外抽水的试验结果表明:凉水河对地下水的氨氮有一些影响,但不如室内影响大,原因是底泥、河床下部渗透介质的厚度和岩性以及河水渗漏量的影响。(3)清水回灌试验表明,排污河清淤、灌入清水后,会很明显地把排污河下部渗透介质中的氨氮带到地下水中。实际的排污河无论从纳污历史,还是从河床下部的渗透介质厚度来说,都远远大于室内试验模拟的情况,那么在清水回灌后,河床下部介质中所截留的氨氮会在很长时间内随清水被带入到地下水中,造成地下水的二次污染。建议在实际治理排污河的工作中,应适当采取必要措施,如适当保留一定厚度的河底淤泥,控制回灌水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度等,防止造成地下水的氨氮污染。

References

Liu, H. Z. , Lu, X. Y. , 2001. Comparison on treatment of polluted rivers in China and other countries. *World Envi-*

ron. , 4: 27—30 (in Chinese with English abstract).
Mercado, A. , Libhaber, M. , Soares, M. I. M. , 1988. In situ biological groundwater denitrification: Concepts and preliminary field tests. *Wat. Sci. Tech.* , 20(3): 197—209.
Stauffer, J. , 2000. Water crisis—Method of solving fresh water pollution. Science Press, Beijing, 38—40 (in Chinese).
Wang, M. , Wu, Y. F. , Zhong, Z. S. , et al. , 1993. Rapid infiltration soil treatment for sewage. Geological Publishing House, Beijing, 13—15 (in Chinese).

附中文参考文献

刘鸿志, 卢雪云, 2001. 中外河流污染治理比较. 世界环境, 4: 27—30.
Stauffer, J. , 2000. 水危机——寻找解决淡水污染的方案. 北京: 科学出版社, 38—40.
汪民, 吴永锋, 钟佐燊, 等, 1993. 污水快速渗滤土地处理. 北京: 地质出版社, 13—15.

(上接 332 页)

果不同,其原因是由于使用的样品水分含量不同而造成。(4)气煤的吸附能力与孔隙表面积、微孔表面积均呈正相关关系。长烟煤的吸附能力与总孔体积无明显关系,与微孔孔体积呈正相关关系。(5)平衡水分煤样的等温吸附试验结果与干燥基不同,前者吸附能力比后者弱,尤其是长烟煤和气煤阶段。这一差别是由水分引起的。(6)等压条件下,煤吸附甲烷量随着温度增加呈线性减少。相同温度,不同压力、不同煤样吸附量的减少量不相同。(7)经过平衡水分处理的煤样,在温度和压力综合作用下,在较低温度和压力区,压力对煤吸附能力的影响大于温度的影响,随着温度和压力增加煤吸附甲烷量增大;在较高温度和压力区,温度对煤吸附能力的影响大于压力的影响,煤吸附甲烷量减少;煤变质不同,吸附量增大到吸附量减少的转折点不相同。

References

Crosdale, P. J. , Beamish, B. B. , Valix, M. , 1998. Coalbed

methane sorption related to coal composition. *International Journal of Coal Geology* , 35: 147—158.
Gürdal, G. , Yalcin, M. N. , 2001. Pore volume and surface area of the Carboniferous coals from the Zonguldak basin (NW Turkey) and their variations with rank and maceral composition. *International Journal of Coal Geology* , 48: 133—144.
Levy, J. H. , Day, S. J. , Killingley, J. S. , 1997. Methane capacities of Bowen basin coals related to coal properties. *Fuel* , 76(9): 813—819.
Zhong, L. W. , Zhang, X. M. , 1990. The relation of adsorption capability of coal and coal metamorphose degree and coal maceral. *Coal Geology and Exploration* , 18(4): 29—35 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

钟玲文, 张新民, 1990. 煤的吸附能力与其煤化程度和煤岩组成间的关系. 煤田地质与勘探, 18(4): 29—35.