

广州市地下水环境三氮污染初探

刘景涛¹ 孙继朝¹ 林良俊² 张玉玺¹ 荆继红¹

(1.中国地质科学院水文地质环境地质研究所,河北 石家庄 050061;2.中国地质调查局,北京 100037)

摘要: 广州市在以经济高度集中、资源快速利用为标志的城市化过程中,对地下水环境的影响是巨大的,其地下水 NH_4^+ 和 NO_3^- 高浓度区主要集中分布于城市中心区, NO_3^- 超标点除相对集中分布在城市中心区外,在城市外围地带和丘陵区都有分布。造成广州市不同地区的地下水环境三氮污染的原因各不相同,主要为生活和工农业生产等人类活动影响,与河网发育平原区地层沉积特点、地下水形成和赋存条件等自然因素也相关,人类活动对地下水环境的污染途径复杂多样。广州市地下水环境中三氮形态分布受水文地质条件和水文地球化学作用影响明显,主要影响因素有氧化还原环境、包气带岩性、补径排条件、水土环境中的铁锰含量和酸化程度等。

关键词: 地下水环境;三氮;污染;广州

中图分类号:P66 文献标志码:A 文章编号:1000-3657(2011)02-0489-06

广州市作为广东省政治、经济、科技、教育和文化中心^[1],伴随着珠江三角洲地区城市群快速崛起,已成为中国具有代表意义的城市发展最快的地区之一^[2]。这种以经济高度集中、资源快速利用为标志的城市化过程对生态环境的冲击是巨大的^[3],发展中初期以经济建设为中心,主要追求经济效益的最大化,忽略了资源环境的合理开发利用及保护^[4]。随着经济发展过程中各种水环境问题的凸显,以及这些问题对经济发展的制约作用,实现城市可持续发展必须走经济与环境协调发展之路的理念,已是地方及国家政府的共识^[5]。

氮污染已经成为中国一些城市地下水污染的一大问题^[6-9],尤其是一些人口密集的老城区,地下水中氮化合物的污染状况更是严重^[10],浅层地下水逐渐成为大陆氮元素的贮存库^[11]。水中硝酸盐、亚硝酸盐对人、畜有害,尤其对婴儿、胎儿可导致变性血红蛋白增高,丧失输氧能力,直至发生死亡。硝酸盐和亚硝酸盐能在各种含氮有机化合物作用下,形成稳定的、致癌和致突变性的亚硝基胺的各种亚硝基族化合物^[12]。不少国家和地区饮水卫生标准规定,硝酸

盐氮、亚硝酸盐氮总计不得超过 10 mg/L ^[13]。

不少专家学者对中国部分城市地下水三氮污染现状和原因进行过系统分析,对其在土壤—地下水中的迁移转化规律进行了研究^[14-16],本文拟依托珠江三角洲地区地下水污染调查评价专题研究项目获得的大量数据,探讨广州市浅层地下水三氮污染问题。

1 样品采集分析

珠江三角洲地区地下水污染调查评价专题研究项目实施过程中获取了大量浅层地下水水质分析数据,样品取自民用井和人工开挖的取样坑,井深一般在 10 m 以内,属浅层地下水。取民井水样前,先尽量抽干井水,隔天等水位恢复后于水下 50 cm 处定深取样。仪器采用中国地质科学院水文地质环境地质研究所研发的“地表水、地下水定深原位采样器”。对于无井地区,人工开挖取样坑,等水位稳定、坑水澄清后取样。样品 3 天内送往国土资源部广州矿产资源监督检测中心测试,执行标准参照《GB/T 8538-1995 饮用天然矿泉水检验方法》, NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^- 测试方法、方法依据和检出限见表 1。

收稿日期:2010-08-29;改回日期:2010-12-31

基金项目:中国地质调查局珠江三角洲地区地下水污染调查评价专题研究(1212010534807)、中国地质科学院水文地质环境地质研究所基本科研业务费“典型水土污染场地应急调查技术方法集成研究”专项经费联合资助。

作者简介:刘景涛,男,1981 年生,助理研究员,主要从事污染水文地质研究;E-mail:sicongzhen@126.com。

表 1 测试方法
Table 1 Test method

测试组分	测试方法	方法依据	检出限(mg/L)
NH_4^+	纳氏试剂比色法	GB/T8538-1995(40)	0.02
NO_3^-	紫外分光光度法	GB/T8538-1995(42)	0.2
NO_2^-	a-萘胺分光光度法	GB/T8538-1995(43)	0.003

通过实验室间质量控制样检测,分析结果与香港 ALS 实验室具有良好的一致性;实验室内准确度控制,采用插入国家水样标准物质和水样加标回收两种方式相结合,送检样品合格率为 100%;精密度采用重复分析的方法进行控制,检查率 20%, NH_4^+ 合格率 100%, NO_3^- 和 NO_2^- 合格率为 99.4%。

2 污染现状

珠江三角洲地区地下水污染调查评价专题研究项目实施过程中采集分析广州市地下水样品 200 多组,剔除垃圾填埋场监测井等一些异常点样品,使用 208 组地下水三氮样品进行分析(图 1~4)。

地下水 NH_4^+ 和 NO_2^- 高浓度区主要集中分布于广州市中心区,检出最高值分别为 25 mg/L 和 4.16 mg/L,该区开发密度高,地下水开发利用程度很低,只有少量开采利用且不作为饮用水源,未来地下水

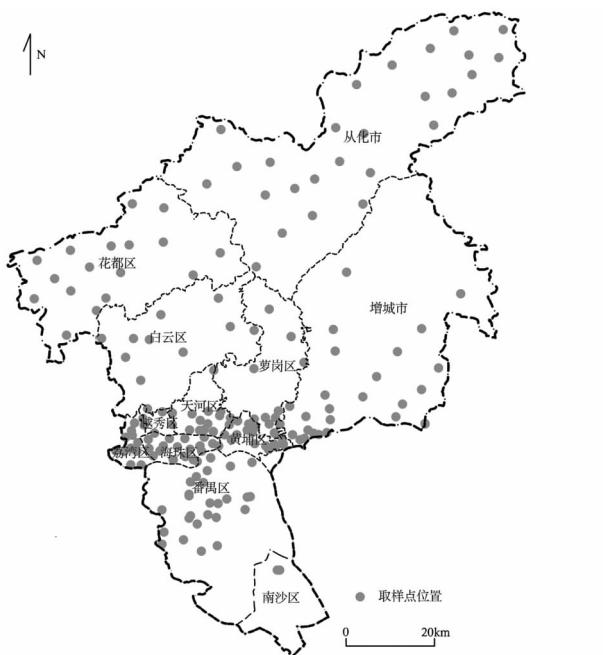


图 1 取样点分布图

Fig.1 Distribution of sampling points

开发潜力一般; NH_4^+ 在其他地区只有个别点超标。

NO_3^- 超标点分布最广,除相对集中分布在广州市中心区外,在周边地区也有分布。尤其是流溪河中下游平原区,该区现有开发密度相对较低,未来发展潜力高,经济开发效益好,是广州市未来工业化、城市化空间主要拓展区,但就地下水资源而言,其资源环境重要程度并不低,因为该区有广花盆地特大型岩溶水水源地和从化—神岗大型水源地,在未来开发需引起足够重视,广花盆地特大型岩溶水水源地上覆松散沉积层潜水中已有多点 NO_3^- 超标,且潜水中检出 NH_4^+ 浓度最高值为 4.8 mg/L,是饮用水标准的 8 倍左右;北部丘陵区地下水 NO_3^- 超标点明显多于其他组分,最高值达 153.58 mg/L,该区分散开采地下水作为生活用水水源,且在补径排条件上多位于补给区,对下游平原区地下水,尤其是广花盆地特大型岩溶水水源地和从化—神岗大型水源地影响应引起重视。

3 污染源与污染途径

3.1 人为污染

3.1.1 生活污染源

广州市中心区地下水三氮污染最为严重,该区

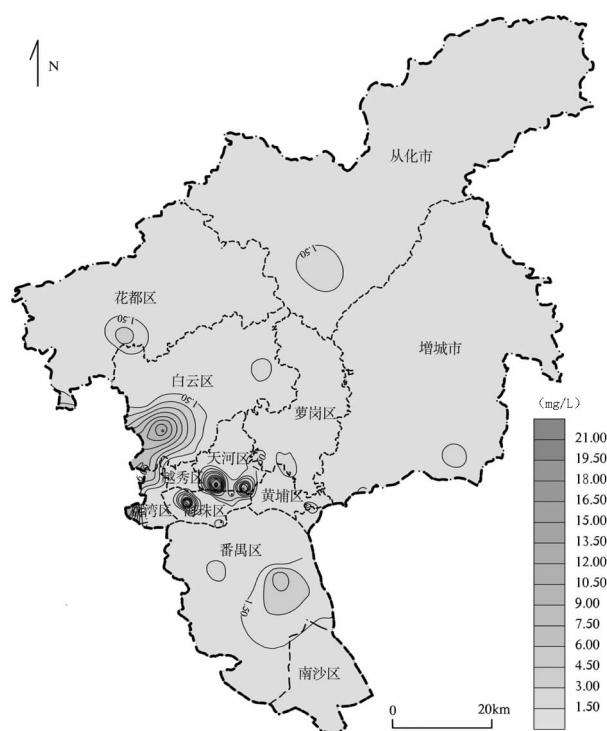
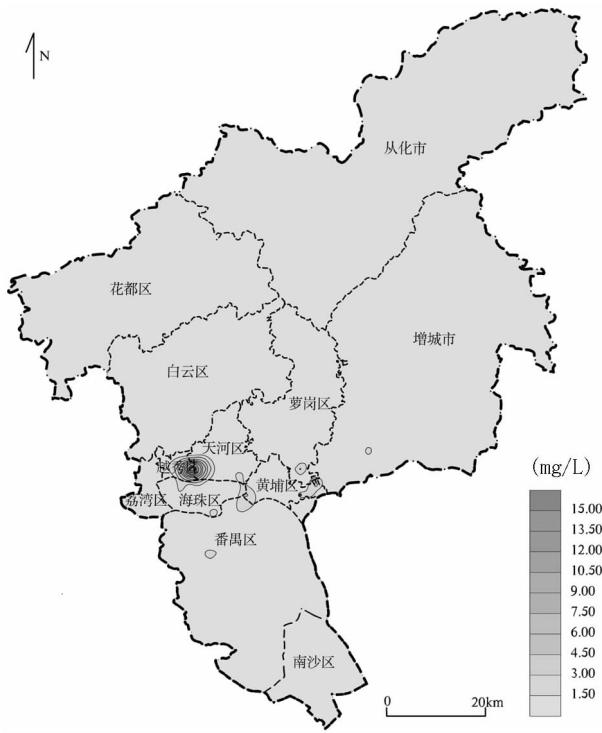
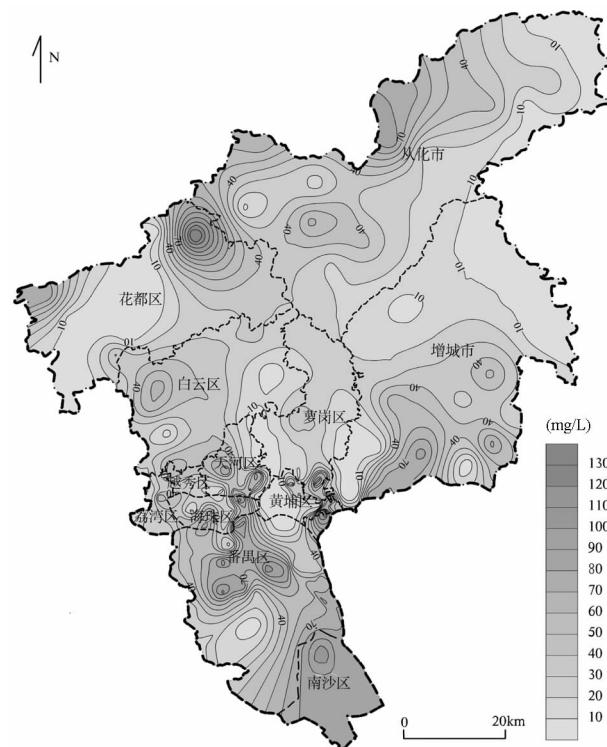


图 2 NH_4^+ 浓度分布图

Fig.2 Distribution of NH_4^+ concentrations

图3 NO_2 浓度分布图Fig.3 Distribution of NO_2^- concentrations图4 NO_3^- 浓度分布图Fig.4 Distribution of NO_3^- concentrations

是广州市政治、经济、文化中心,也是广州市老城区所在地,人口密度很大,生活污染是造成地下水三氮污染的一个主要原因,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,生活污水排入该区发育的地表水系,可以间接影响水系两侧地下水水质,另外,区内排污管道密布尤其是城中村下水系统不完善,而地下水水位埋深浅,只有1~4 m,下水管道泄露很容易造成地下水污染。老城区主要受生活污染为主,虽然工业用地面积少但三氮污染仍比较严重。近年随着广东省环境整治力度加大,工业污染有减缓迹象^[10,17],尤其是广州市中心区,其生活污染影响程度正在超过工业污染。

广州市北部丘陵区开发密度很低,1996—2004年广州市工业用地扩展空间分异类型中多属稳定型地带^[18],据野外实地调查,该类地区人口密度低,多以引蓄泉、溪水或开采地下水作为生活用水水源,其生活垃圾处置随意,基本为直接堆放,生活污水和排泄物多排于小型化粪池中,且距生活供水并不远,是造成地下水三氮污染的主要原因。

由于采样点多位于居民区,在其他地区,生活污

染亦是造成地下水三氮污染的一个主要原因。

3.1.2 工业污染源

广州市工业发展经历了小而全,散而乱发展阶段,小城镇作坊式的加工工业遍布研究区内,造成了环境污染的分散性,以往粗放型经济发展模式是地下水环境污染的主导因素,其工业用地扩展与以市中心外围地带强度最大,其时空变化深受产业政策和城市发展战略影响外,与各级行政中心、道路交通和河流航道等密切相关,城市功能区和交通等级不同对工业用地扩展影响不同,广州市地下水三氮污染状况与2000—2004年工业用地扩展相对而言比较吻合。

广州市工业三氮污染对地下水的影响主要为沿江河两岸集中的化工、造纸、冶金、纺织等工业厂家废水不合理排放通过河道侧向污染地下水,或者是管网的局部漏失,直接污染地下水,形成局部污染带,废水废渣就地排放,通过地表土层向下渗透,另外,不排除通过渗坑直接污染地下水的可能。

3.1.3 农业污染源

广州市农业施肥存在氮磷钾比例失调和有机无

机肥比例失调问题,氮肥施用过多,利用率低、流失大,伴随有机氯农药禁用,有机氮农药和有机磷农药成为替代品。农田施入化肥和农药,使含氮污染物渗入土壤,有机氮、氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮在氧化和微生物作用下相互转化,包气带中的氮污染物进而随着降雨淋溶到地下水之中,使地下水水质恶化。

农业污染主要影响范围为零散分布于广州市外围地带的小片农业区、苗圃场和北部丘陵区分布的果林以及丘陵低洼地带的农田。广州市外围地带的小片农业区主要种植作物为蔬菜,有文献报道珠江三角洲地区叶菜类蔬菜已产生硝酸盐污染。

3.1.4 综合污染源

广州市地表水系发育且污染严重,是生活和工业的间接综合污染侧向污染地下水含水层的主要途径,这种污染源往往很难区分,如:广州市黄埔区某地下水采样点附近污染源为污染地表水体,其 NO_3^- 浓度超过 100 mg/L,该河上游有工业区分布,同时两侧有大量生活排污口。

市中心区周边农业区呈零散小面积分布,灌溉基本都采用地表水,其地下水三氮来源除去有机氮农药和氮肥以外,还受污染地表水体影响。

生活生产活动产生的氮氧化物沉降等。

3.2 自然因素

广州市地下水环境三氮污染现状除受空气中氮氧化物沉降、包气带中氮素淋滤等自然因素影响以外,还与珠江三角洲形成过程中河网发育平原区地层沉积特点、地下水形成和赋存条件等自然因素有关。

珠江三角洲经历了断陷盆地发育-演化史,基本形成了现代构造格局,玉木冰期结束后,在海侵和江河堆积共同作用下逐渐演变成现今规模。在这个过程中,广州市形成了珠江三角洲最深入的溺谷湾地貌,为全新世初期洪积物古谷地基础上受海侵形成(实地调查在广州南部平原区发现大量咸水井),湾内沉积物中发现孔虫、蚝、蚬、红树种等生物成分,形成富含有机质的淤泥质粘土层。

总体而言,广州市河网发育平原区沉积物补给源有 6 种类型:(1)陆源;(2)沿岸流携带物;(3)岛缘侵蚀;(4)海底残留;(5)自生矿物;(6)生物组分。沉积物类型组成不均,但共同构成了其河网发育平原区的包气带特征:表层为粉质粘土覆盖,中下部为富含有机物的淤泥质粘土层。淤泥质粘土层为微生物

生长和繁衍提供了有机质和湿度等重要的环境条件,微生物对有机质的分解使有机氮转化为无机氮,上覆粉质粘土层和较差的水动力条件提供了相对封闭的还原环境则不利于硝化作用进行,这些条件是广州市北部丘陵区所不具有的,而 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 高浓度区集中分布于河网发育平原区则佐证了河网发育平原区三氮污染与地层沉积特点、地下水形成和赋存条件等自然因素有关。

4 三氮形态分布的影响因素

广州市地下水中 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 NO_3^--N 分布受水文地质条件和水文地球化学作用影响明显。

4.1 氧化还原环境和包气带岩性

研究区降雨量丰沛,北部丘陵区植被覆盖良好,表层多为花岗岩风化含砾坡残积土,颗粒相对较粗,透水性较强,生活排污、农业施肥、喷洒农药和土壤中含有的“三氮”相对容易渗入地下水;该区为地下水系统补给区,表层土相对松散透气较好,多为氧化环境(据珠江三角洲地区地下水水质分析数据显示:丘陵区地下水 COD 低于平原区,溶解氧高于平原区),不利于反硝化作用进行, NH_4^+ 进入包气带,经粘土矿物的固定、生物固定、氨挥发、淋滤、土壤颗粒的吸附等作用后,其余部分在微生物作用下发生硝化作用转化为 NO_2^- 和 NO_3^- , NO_2^- 不稳定,最终进入地下水主要是 NO_3^- ,这是 NH_4^+ 和 NO_2^- 高浓度区未在北部丘陵地带分布的主要原因。

平原区包气带表层土以灰褐色粉质粘土为主,下部为淤泥质粘土层,粘性土层的广泛分布有对硝化作用的抑制和对硝酸盐还原作用的促进功能,同时,为该区地下水营造了相对封闭的强还原环境,导致 NH_4^+ 质量浓度提高,同时抑制了其向其他两种形态的转化。

4.2 补径排条件

平原区平缓地形决定了地下水系统水动力条件较差,径流迟缓,另外该区城市化进程很快,建筑物林立,而地下水水位埋深很浅,地下构筑物影响了地下水补径排条件,进一步减缓了地下水径流,导致地下水排泄不畅,加之该区地下水开发利用程度很低,加剧了地下水环境的封闭程度,是造成该区地下水强还原环境又一影响因素,进而导致 NH_4^+ 和 NO_2^- 高浓度区主要集中分布于广州市中心区(高度城市化

的河网发育平原区)。

4.3 水土酸化程度和铁锰含量

研究区水土酸化明显,铁锰背景值较高,且在平原区的铁、锰含量超标频率明显高于丘陵区的铁、锰含量超标频率^[19,20],受平原区人类活动强度大影响,地下水中有机物种类和含量亦明显高于丘陵区,有机物不断分解耗氧使得平原区处于还原性环境,这种环境有利于硝酸盐还原和反硝化作用的进行,而对硝化细菌会有抑制作用,同时由于硝化菌是敏感性菌群,环境中的化学元素的变化如锰离子的增加对它们有害^[21],进一步抑制了硝化作用的发生,酸化环境和铁锰离子浓度场极大影响了地下水中氮污染物的存在形式。

5 结 论

(1) 广州市地下水 NH_4^+ 和 NO_2^- 高浓度区主要集中分布于城市中心区, NO_3^- 超标点除相对集中分布在城市中心区外, 在城市外围地带和丘陵区都有分布。

(2) 造成广州市不同地区的地下水环境三氮污染的原因各不相同,主要是生活和工农业生产等人类活动影响以及河网发育平原区地层沉积特点、地下水形成和赋存条件等自然因素影响,人类活动对地下水环境的污染途径复杂多样。

(3) 广州市地下水环境中三氮形态分布受水文地质条件和水文地球化学作用影响明显,主要影响因素有氧化还原环境、包气带岩性、补径排条件、水土环境中的铁锰含量和酸化程度等。

参考文献(References):

- [1] 蔡美玲, 林喆. 试论广州工业设计发展对策措施 [J]. 科技管理研究, 2009(9):30~33.
- Cai Meiling, Lin Zhe. On the development of countermeasures to Guangzhou industrial design[J]. Science and Technology Management Research, 2009(9):30~33(in Chinese with English abstract).
- [2] 李卫宁, 陈桂东. 广东省总部经济发展评析 [J]. 特区经济, 2009, (11):25~26.
- Li Weidong, Chen Guidong. Headquarters economy and finally proposes the general idea of development of headquarters economy in Guangdong [J]. Special Zone Economy, 2009 (11):25~26 (in Chinese with English abstract).
- [3] 杨士弘. 珠江三角洲城市化对生态环境的影响及持续发展对策 [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 1999(3):74~81.
- Yang Shihong. Influence of urbanization on ecological environment

- of the Pearl River Delta and countermeasures for the sustainable development [J]. Journal of South China Normal University, 1999 (3): 74~81(in Chinese with English abstract).
- [4] 徐林发, 徐辉. 珠江三角洲城市规划的三个特征 [J]. 城市研究, 1997, (4):38~40.
- Xu Linfa, Xu Hui. Three features of city planning of the Pearl River Delta[J]. Urban Research, 1997, (4):38~40(in Chinese with English abstract).
- [5] 吕凤林, 周国英, 罗世衍, 等. 珠江三角洲环境保护规划 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2006.
- Lv Fenglin, Zhou Guoying, Luo Shiyan, et al. Environmental Planning of the Pearl River Delta[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2006(in Chinese).
- [6] 于开宁, 郝爱兵, 李锋, 等. 石家庄市地下水盐污染的分布及污染机理[J]. 地学前缘, 2001, 8(1):151~154.
- Yu Kaining, Hao Aibing, Li Duo, et al. Distribution of groundwater salt pollution and the polluting mechanism in Shijiazhuang[J]. Earth Science Frontier, 2001, 8(1):151~154(in Chinese with English abstract).
- [7] 方淑英, 雷桂芳, 包美荣, 等. 通辽市地下水三氮污染现状调查[J]. 环境与健康杂志, 2002, 19(2):121.
- Fang Shuying, Lei Guifang, Bao Meirong, et al. Tongliao Nitrogen pollution of groundwater [J]. Journal of Environment and Health, 2002, 19(2):121(in Chinese with English abstract).
- [8] 韩瑞萍, 王云伟, 杨振琳. 昆明市自备深井水的卫生现状及分析 [J]. 云南预防医学杂志, 2001, 6 (2):58.
- Han Ruiping, Wang Yunwei, Yang Zhenlin. Kunming-owned deep well of the health status [J]. Yunnan Journal of Preventive Medicine, 2001, 6 (2):58(in Chinese with English abstract).
- [9] 汪轰奇. 建模氮转化和运输中的非饱和带 [C]//地下水和环境科学. 北京:地震出版社, 1992:508~512.
- Wang Hongqi. Modeling N transformation and transport in unsaturated zone [C]//Ground and Environmental Science. Beijing: Seismological Press, 1992: 508~512(in Chinese with English abstract).
- [10] 孙继朝, 荆继红, 黄冠星, 等. 珠江三角洲地区地下水污染调查评价专题研究报告[R]. 石家庄:中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 2009.
- Sun Jichao, Jing Jihong, Huang Guanxing, et al. Investigation and Evaluation of Groundwater Pollution in Pearl River Delta Area[R]. Shijiazhuang: The Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, 2009(in Chinese).
- [11] 罗泽娇, 靳孟贵. 地下水三氮污染研究进展[J]. 水文地质工程地质, 2002(4):65~69.
- Luo Zejiao, Jin Menggui. Research progress of ammonia, nitrite and nitrate pollution in groundwater [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2002(4):65~69(in Chinese with English abstract).
- [12] 廖资生, 林学钰. 松嫩盆地的地下水化学特征及水质变化规律 [J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2004, 29(1):96~102.
- Liao Zishen, Lin Xueyu. Chemical characteristics and variations of groundwater quality in Songnen Basin[J]. Earth Science——Journal

- of China University of Geosciences, 2002 (4):65–69 (in Chinese with English abstract).
- [13] Shenzhen Water Supply (group) Co. LTD. A Compilation of International Standards for Drinking Water Quality [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2001:23–193.
- [14] 李德彬, 张琪, 宋旭. 地下水三氮污染的现状及主要除氮方法[J]. 环境与可持续发展, 2009(5):35–37.
Li Debin, Zhang Qi, Song Xu. The status of the three nitrogen pollution of groundwater and the main method of addition of nitrogen [J]. Environment and Sustainable Development, 2009(5): 35–37(in Chinese with English abstract).
- [15] 罗杰, 温汉辉, 董岩翔. 广东某粮食基地土壤酸性条件对地下水质量影响[J]. 地球与环境, 2009, 37(2):153–156.
Luo Jie, Wen Hanhui, Dong Yanxiang. Influence of acid soil on the quality of groundwater in a cereal base of Guangdong Province [J]. Earth and Environment, 2009, 37(2):153–156(in Chinese with English abstract).
- [16] 梁秀娟, 肖长来, 盛洪勋, 等. 吉林市地下水中“三氮”迁移转化规律[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2007, 37(2):335–340.
Liang Xiujuan, Xiao Changlai, Sheng Hongxun, et al. Migration and transformation of ammonia-nitrite-nitrates in groundwater in the city of Jilin [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2007, 37(2):335–340(in Chinese with English abstract).
- [17] 2005 年珠江综合整治基本实现“三年不黑不臭”[N]. 中国环境报, 2006–7–13(8).
- 2005 Pearl River comprehensive treatment of basic achieve the “three non-black does not stink” [J]. China Environment News, 2006–7–13(8) (in Chinese).
- [18] 王爱民, 缪勃中, 陈树荣. 广州市工业用地空间分异及其影响因素分析[J]. 热带地理, 2007, 27(2):132–138.
Wang Aimin, Miu Bozhong, Chen Shurong. Spatial differentiation and impact factors of industrial land-use in Guangzhou [J]. Tropical Geography, 2007, 27(2):132–138(in Chinese with English abstract).
- [19] 黄冠星, 孙继朝, 荆继红, 等. 珠江三角洲地区地下水铁的分布特征及其成因[J]. 中国地质, 2008, 35(3):531–538.
Huang Guanxing, Sun Jichao, Jing Jihong, et al. Distribution and origin of iron in groundwater of the Zhujiang delta [J]. Geology in China, 2008, 35(3):531–538(in Chinese with English abstract).
- [20] 梁国玲, 孙继朝, 黄冠星, 等. 珠江三角洲地区地下水锰的分布特征及其成因[J]. 中国地质, 2009, 36(4):899–906.
Liang Guoling, Sun Jichao, Huang Guanxing, et al. Origin and distribution characteristics of manganese in groundwater of the Zhujiang River Delta[J]. Geology in China, 2009, 36(4):899–906 (in Chinese with English abstract).
- [21] 杨维, 王泳. 饱水岩层生物地球化学特征与氮转化研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2006, 22(5):812–816.
Yang Wei, Wang Yong. A study of biogeochemical characteristics and Nitrogen transformation of the saturation stratum[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 2006, 22 (5):812–816(in Chinese with English abstract).

A tentative discussion on nitrite, nitrate and ammonia (NNA) pollution of groundwater in typical urbanized areas of Guangzhou City

LIU Jing-tao¹, SUN Ji-chao¹, LIN Liang-jun², ZHANG Yu-xi¹, JING Ji-hong¹

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang 050061, Hebei, China;

2. China Geological Survey, Beijing 100037, China)

Abstract: In the urbanization process of Guangzhou, which is characterized by highly centered economy and fast utilization of resources, groundwater environment has been influenced severely. High content of NO_2^- and NH_4^+ in groundwater is concentrated in the city center, and samples with quota-exceeding NO_3^- is distributed around the city and hilly areas, besides in the downtown area. Groundwater contaminations caused by human activities are complex. There have been various causes for nitrite, nitrate and ammonia (NNA) pollutions of the groundwater, and the human activities such as domestic, industrial and agricultural activities have played the dominant role. In addition, the NNA contamination is also related to such factors as stratigraphic sedimentary features in the plain area and the formation and modes of occurrence of groundwater. The nitrogen distribution in Guangzhou groundwater environment is affected significantly by hydrogeological conditions and hydrogeochemical factors, such as redox environment, lithology of the vadose zone, recharge, runoff and discharge conditions, content of Fe and Mn in water and soil, and the degree of acidification.

Key words: groundwater environment; NNA; pollution; Guangzhou

About the first author: LIU Jing-tao, male, born in 1981, bachelor and assistant researcher, engages in the study of groundwater environment; E-mail: sicongzhen@126.com.