

鲁垠涛, 冷佩芳, 秦蔚, 等. 密云水库上游流域地下水中氮素污染特征及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1): 148–156.

LU Yin-tao, LENG Pei-fang, QIN Wei, et al. Nitrogen pollution and its influencing factors in groundwater in upper-river basin of Miyun Reservoir[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1): 148–156.

密云水库上游流域地下水中氮素污染特征及影响因素

鲁垠涛^{1,2}, 冷佩芳^{1,2}, 秦蔚^{1,2}, 常天奇^{1,2}, 刘芳^{1,2}, 姚宏^{1,2*}

(1.北京交通大学土木建筑工程学院, 北京 100044; 2.水中典型污染物控制与水质保障北京市重点实验室, 北京 100044)

摘要:为分析密云水库上游流域地下水中氮素的污染情况,于2014年7月和2015年1月进行了地下水样品的采集,应用域法和地质统计学方法等多元统计方法识别流域地下水中不同形态氮的时空分布特征,并解析土地利用类型、地下水埋深以及地表水对地下水中氮素的影响。结果表明:区域地下水的氮素污染不容乐观,29.73%的样品中硝态氮含量超标($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\leq\text{NO}_3^{-}\text{-N}\leq 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),27.03%的样品出现严重超标($\text{NO}_3^{-}\text{-N}\geq 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。从空间来看,地下水氮素具有空间自相关性,其中氨氮空间变异的随机性较大,硝态氮最小,硝态氮的污染主要发生在城镇人口密集区域;从时间来看,硝态氮污染呈逐年升高趋势,硝态氮的超标样品百分比从2008年的2.30%增长为2015年的25.71%,且年内变化表现为丰水期高于枯水期。各种土地利用类型中,城镇的氮污染最严重;硝态氮、亚硝态氮的含量随地下水埋深增加呈减小趋势;地下水氮污染浓度与流向有一定的联系,从上游至下游呈升高的趋势。

关键词:硝态氮;氨氮;地质统计学方法;土地利用

中图分类号:X524 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2016)01-0148-09 **doi:**10.11654/jaes.2016.01.020

Nitrogen pollution and its influencing factors in groundwater in upper-river basin of Miyun Reservoir

LU Yin-tao^{1,2}, LENG Pei-fang^{1,2}, QIN Wei^{1,2}, CHANG Tian-qi^{1,2}, LIU Fang^{1,2}, YAO Hong^{1,2*}

(1.School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 2.Beijing Key Laboratory of Aqueous Typical Pollutants Control and Water Quality Safeguard, Beijing 100044, China)

Abstract: The Miyun Reservoir is the sole source of drinking water for Beijing residents, and the groundwater is the primary water supply source of the Miyun Reservoir. Therefore, nitrogen in the groundwater would critically affect the water quality of the Miyun Reservoir. We collected groundwater samples in an upper basin of the Miyun Reservoir in July, 2014 and January, 2015. Spatial-temporal distributions of $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$, $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ and $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ in the groundwater and influencing factors, such as land use and groundwater level, and relation between surface water and groundwater of nitrogen were investigated using domain identification method and geo-statistic method. Concentrations of $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ in 29.73% of the total samples ranged between $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and those in 27.03% samples exceeded $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, implying N pollution in the studied area. The spatial variation of $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ in the groundwater had little pattern while $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ pollution mainly occurred around towns or villages with dense population. The percentages of water samples containing $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ above the national standards increased from 2.3% in 2008 to 25.71% in 2014. Seasonally, $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ concentrations were higher in the wet season than in the dry season. In addition, $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ and $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ concentrations in the groundwater decreased with increasing depth of groundwater level, and $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ concentrations in groundwater increased from upstream to downstream.

Keywords: $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$; $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$; geo-statistic method; land use

地下水占中国水资源总量的1/3,在人类生产生活中占重要地位。目前我国地下水开采总量已占总供

水量的18%,北方地区65%的生活用水、50%的工业用水和33%的农业灌溉用水来自地下水^[1]。地下水水质受地质、地形、土壤类型、降雨、农业及工业活动等自然和人为因素的综合影响。在农业地区,氮肥利用率一般低于50%^[2],未被利用的氮肥则随着地表径流或土壤渗透作用进入地表水和地下水,给水质带来直接和间接影响^[3]。土地利用类型的变化也是农业地区

收稿日期:2015-07-15

基金项目:北京市自然科学基金(8142031);国家重大水专项(2014ZX07202);北交大人才基金(2015RC050)

作者简介:鲁垠涛(1978—),女,吉林长春人,博士,讲师,主要研究方向为区域土壤、地下水面源污染研究。

E-mail: yintaolu@hotmail.com

地下水下渗和水质的主要影响因子^[4]。城市建设用地、农业用地面积比值与水体中氮、磷、重金属和有机污染物具有显著的相关性^[5]。同时,透水性强的土壤、良好的灌溉和排水条件以及较浅的地下水位等会使地下水易于受到硝酸盐的污染^[6-7]。由于上述多种因素的影响,我国许多地区地下水质量也在不同程度上受到了氮污染的威胁,特别是浅层地下水,其氨氮、硝酸盐和亚硝酸盐超标十分普遍^[8]。三氮中的硝酸盐易溶于水、难以被土壤吸附,是氮在地下水中的最主要形式^[9]。硝酸盐氮($\text{NO}_3\text{-N}$)本身对人体无直接危害,但含有硝酸盐的水在人体内被还原为亚硝态氮后,人体因缺氧而容易患高铁血红蛋白症甚至发生消化系统癌^[10]。

密云水库是北京市唯一的地表饮用水源,其水质的优劣直接影响首都人民的的生活和健康。根据近5年来的调查,密云水库流域的河流除雨季有地表径流补给外,全年大部分时间是靠地下水补给的,地下水的氮污染将直接影响到密云水库的水质安全^[11]。刘宏斌等^[12]研究发现北京市周边深层地下水硝态氮污染已不容乐观,浅层地下水污染尤为严重。近年来,有许多关于密云水库面源污染的研究^[13-14],但多集中在地表水污染方面,对该区域地下水中氮素污染的研究则较少。鉴于密云水库对北京供水的重要性,本研究以密云水库上游地区地下水为研究对象,在调查、取样、多种方法解析的基础上,分析密云水库上游地区地下水氮素污染现状,阐明该流域地下水氮素污染的影响因素,明确地下水氮素的来源,为在北京市乃至全国其他类似地区有效控制地下水氮污染提供依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区域处于北纬 $40^{\circ}19'\sim 41^{\circ}31'$ 和东经 $115^{\circ}25'\sim 117^{\circ}33'$ 之间,属半干旱半湿润地区,为中纬度温带大陆性季风气候,流域多年平均气温为 10.6°C ,季节性降水分布极不均匀,一年四季的气温变化很大。流域多年平均降雨量为 488.9 mm ,降水年际间差异大且季节性明显。2014年的降雨主要集中在6—9月,降水量达到全年的80.2%(图1),降水多以暴雨形式出现^[15]。该区域土壤类型为淋溶褐土,地下水以富水程度中等的变质岩类裂隙含水岩组与富水程度弱的侵入岩类裂隙含水岩组为主。研究区流域面积约为 1043 km^2 ,包括北庄镇、太师屯镇、古北口镇、不老屯、高岭镇和冯家峪镇。研究区以自然植被为主,森林覆

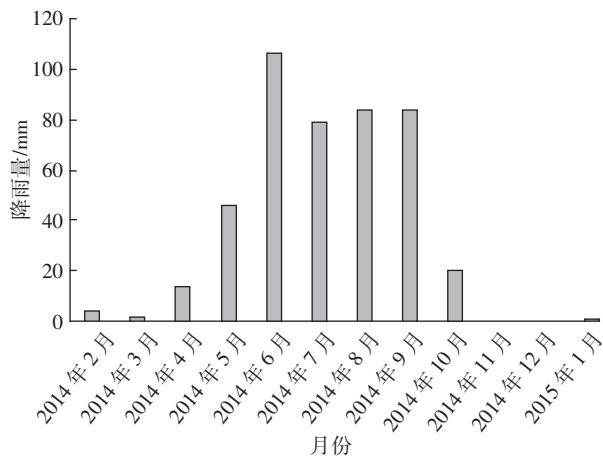


图1 2014年2月至2015年1月北京市月降雨量分布图

Figure 1 Distribution of monthly precipitation in Beijing from February, 2014 to January, 2015

盖率高达40%~70%;区域经济以农业活动为主,农田多分布于密云水库周边,占流域总面积的7%~40%。该区域农作物种类以秋粮作物为主,化肥利用以氮肥为主,主要种类包括硫酸铵、硝铵、碳铵、尿素等,每年因施用化肥流失到环境中的氮素共 $7.84\times 10^5\text{ kg}$ ^[13,16]。在养殖与村镇排污方面,密云县鼓励畜禽养殖,截至2005年,密云县畜牧业产值的比重已达到55%^[16]。

1.2 样品的采集与测定

采用ArcGIS软件进行网格化均匀布点,并结合GPS卫星定位系统,分别于2014年7月与2015年1月各采集一次密云水库上游流域地下水样(图2)。采集对象为井水(包括机井、大口井、手压机井等,井深为2~30 m),共计35个水样。现场记录采样点经纬度、地下水水深、海拔、地下水用途、作物种类、周围地形,同时进行了肥料施用情况调查,并用Hach便携式水质分析仪测定了pH值和氧化还原电位(ORP),电导率(EC)和总溶解性固体(TDS)。每个样品采集2个500 mL平行水样,置于低温保温箱(4°C)内带回实验室冷藏保存。样品根据地表水环境质量标准(GB 3838—2002)进行处理、测定。硝酸盐氮采用紫外分光光度法测定,亚硝酸盐氮采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定,氨氮采用纳氏试剂光度法测定。

1.3 分析统计方法

1.3.1 域法

为了减少特异值对计算结果的影响,本研究采用域法进行识别变量的特征值^[17],即样本平均值加减3倍标准差,在此区间以外的均定为特异值,然后分别用正常的最大值和最小值代替特异值,可得到较好的处理效果。

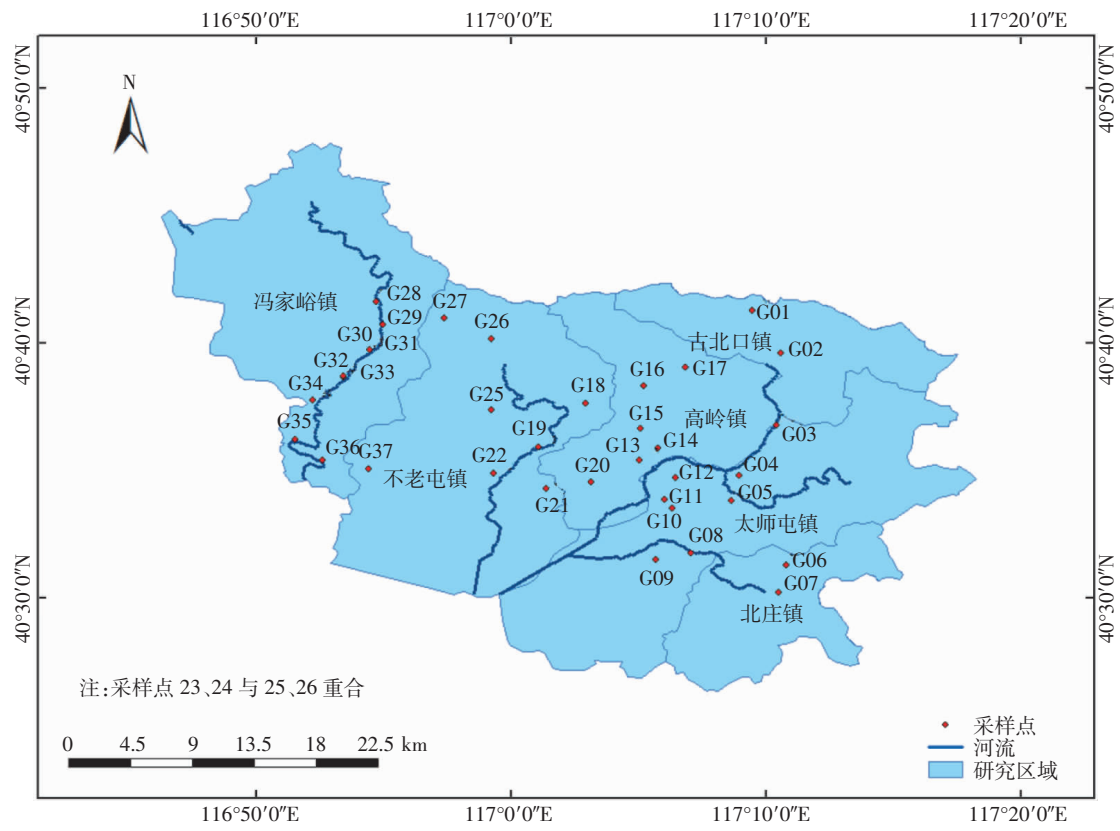


图 2 密云水库上游流域地下水采样点分布示意图
Figure 2 Groundwater sampling sites in upper basin of Miyun Reservoir

1.3.2 地质统计学方法

地下水体中各水质指标值是区域化随机变量,是普通随机变量与位置相关的随机函数,根据所测氮素含量确定其变异函数,采用地质统计学方法分析地下水氮素的空间变异特征,应用半变异函数来刻画其结构性和随机性^[18]。半变异函数的计算公式为:

$$\gamma(h)=\frac{1}{2N(h)}\sum_{i=1}^{N(h)}[M(x)-M(x+h)]^2$$

式中:γ(h)为间距为 h 的变异函数,该值随 h 的增加而增大;N(h)为距离为 h 的点对数;M(x)为处于点 x 处变量的实测值;M(x+h)为与点 x 偏离 h 处变量的实测值。

已有 γ(h)模型包括线性模型、球状模型、指数模型和高斯模型。基台值(C₀+C)和块金值(C₀)用以描述

空间变异性程度。基台值越大,表示总的空间变异性程度越高,受自身因素和测量单位的影响比较大^[19]。块金值越大,表明较小尺度上的某种过程不可忽视^[20],不能用于比较不同变量间的随机差异。块金系数,即块金值与基台值的比值,能够反映块金占总空间变异的大小^[21],如果该比值较高,说明随机部分引起的空间变异性程度起主要作用,如果比值接近于 1,则所研究的变量在整个尺度上具有恒定的变异^[22]。

2 结果与讨论

2.1 地下水氮素污染现状分析

密云水库上游流域地下水氮素的各种形态中,硝态氮含量最高,其次是氨氮,亚硝氮含量最少。从表 1 可见,地下水硝态氮含量的平均值为 15.86 mg·L⁻¹,不

表 1 地下水中氮素的浓度分布
Table 1 Distribution of nitrogen concentrations in groundwater

项目 Item	平均值 Mean/ mg·L ⁻¹	最大值 Maximum/ mg·L ⁻¹	最小值 Minimum/mg·L ⁻¹	《地下水质量标准》分类频率分布 Frequency for "Quality standard for ground water"/%				
				I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
硝态氮 Nitrate	15.86	67.88	1.66	2.86	20.00	51.43	11.43	14.29
亚硝氮 Nitrite	0.007 7	0.047	0.000 3	20.00	54.29	20.00	5.71	0
氨氮 Ammonia	0.39	1.01	0.003 8	2.86	0	8.57	71.43	17.14

同地点地下水的硝态氮含量的差异很大,变动于 $1.66 \sim 67.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,变异系数为 89.00%,有 29.73% 的样品中硝态氮含量 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \leq \text{NO}_3\text{-N} \leq 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 超过我国饮用水源水质标准 (CJ 3020—1993) 的硝态氮限定值 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 27.03% 的样品出现严重超标 ($\text{NO}_3\text{-N} \geq 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。地下水亚硝氮平均浓度为 $0.047 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 各个采样点的浓度差异较小,所有样品均未超过生活饮用水水质标准 (GB 5749—2012) 参考指标 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的限值,但有 5.41% 的样品高于地下水质量标准 (GB/T 14848—1993) 中 III 类水水质标准。氨氮的平均浓度为 $0.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 各采样点浓度有一定的差异性, 70.27% 的样品处于地下水质量标准中的 IV 类水质, 86.49% 的样品超过了饮用水水质标准 ($0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。由此可见,饮用研究区域的地下水对人类健康存在潜在威胁。

2.2 地下水氮素浓度的空间变异性

通过域法处理原始数据可得硝态氮与亚硝氮呈对数正态分布,氨氮基本呈正态分布,所以在该研究中对硝态氮与亚硝氮做非线性变换,后续的计算均是根据域法及对数变换来进行的。对三种氮素进行理论模型模拟,硝态氮、亚硝氮的最优拟合为高斯模型,氨氮为指数模型 (表 2)。从表 2 可以看出,硝态氮的理论变异函数与实测变异函数拟合较好,亚硝氮和氨氮的拟合度稍差。氮素浓度的空间相关性可以根据块金系数的大小来进行划分:块金系数小于 25% 时,空间相关性强;在 25%~75% 之间时,空间相关性中等;大于 75% 时,空间相关性弱^[23]。硝态氮、亚硝氮和氨氮的块金系数分别为 2.52%、5.33% 和 7.41%,表明密云水库上游流域地下水氮素存在强烈的空间自相关性,由区域结构性因素 (如功能区的分布) 引起,其中氨氮空间变异的随机性较大,硝态氮最小。这种空间变异性与实际情况较为相符,氮污染源主要集中在农业活动密集区,在空间上具有一定的规律性,决定了其空间变异性。

变程反应了属性因子空间自相关范围的大小,它与观测尺度以及取样尺度有关。在变程内,因子具有空间自相关特性,反之则不存在^[24]。密云水库上游流

域地下水硝态氮、亚硝氮和氨氮的变程分别为 2540、1920、2260 m,反映出硝态氮空间自相关距离最大,亚硝氮空间自相关距离最小。硝态氮在地下水中化学稳定性较好,因而表现出相对漂移的特征;其在空间中的变化则主要受地表补给源和地下水流场影响。亚硝氮的化学稳定性较差,易转化为氨氮或硝态氮,其空间的变化不仅受补给源和地下水流场的影响,也受到化学反应条件的控制。氨氮较为稳定但易受土壤颗粒吸附,故其空间自相关性介于硝态氮与亚硝氮之间。

2.3 地下水氮素污染的时空变化特征

根据测得的氮素浓度,基于密云水库上游流域的高程图,利用 ArcGIS 软件进行流域分级,可将研究区划分为 7 个次级流域 (图 3)。从图 3 可以看出,密云水库上游流域地下水硝态氮污染主要集中在流域 C 和 D。流域 C 和 D 的地势平坦,汇水区开阔,农田种植范围大,人口较集中。在该流域中,1/3 的样品硝态氮含量普遍偏高,不适于人类饮用。空间分布上与王照蒸^[25]的研究结果基本一致,北部污染情况较为严重。亚硝氮含量最高的点处于不老屯镇的 G18 采样点,亚硝氮浓度为 $0.047 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;其次是位于古北口镇的 G01 和古北口的 G03,亚硝氮浓度分别为 0.035、 $0.034 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。氨氮污染分布较为平均化,总体来看中间区域大于两边区域。在空间上呈现中部高、东北部较高、西北部较小的情况,与王照蒸^[25]的研究结果很相似。中间区域所对应的高岭镇、太师屯镇、不老屯镇农业生产发达,化肥、农药使用量较大,对应的化肥流失问题也较为严重^[13];另一方面,这些乡镇畜禽养殖数量较多,畜禽养殖排泄物所带来的养分流失也是地下水氮素污染的重要原因^[14]。

依据王庆锁等^[11]确立的地下水硝态氮污染评价标准,将地下水质量分为 6 级 (表 3)。将 2015 年 1 月枯水期的数据与王庆锁等^[11]在 2008 年 12 月 (枯水期) 测得的同一区域的历史数据相比较,可看出 2008 年达标级以上的地下水为 84.94%, 2015 年则下降至 61.82% (图 4)。2008 年超标的地下水样品数百分比为 13.77%,但 2015 年其百分比跃升为 21.82%,增长了 1.58 倍;严重超标样品百分数从 2008 年的 2.30% 增长

表 2 地下水氮素变异函数模型

Table 2 Variogram models for nitrogen concentration in groundwater

项目 Item	模型 Model	拱高 Sagitta (C)	块金值 Nugget (C_0)	基台值 Base (C_0+C)	块金系数 Nugget coefficient/%	变程 Range/m	决定系数 Determination coefficient (R^2)
硝态氮 Nitrate	Gaussian	0.735	0.019	0.754	2.52%	2540	0.679
亚硝氮 Nitrite	Gaussian	1.867	0.001	1.877	5.33%	1920	0.553
氨氮 Ammonia	Exponential	0.002 5	0.000 2	0.002 7	7.41%	2260	0.349

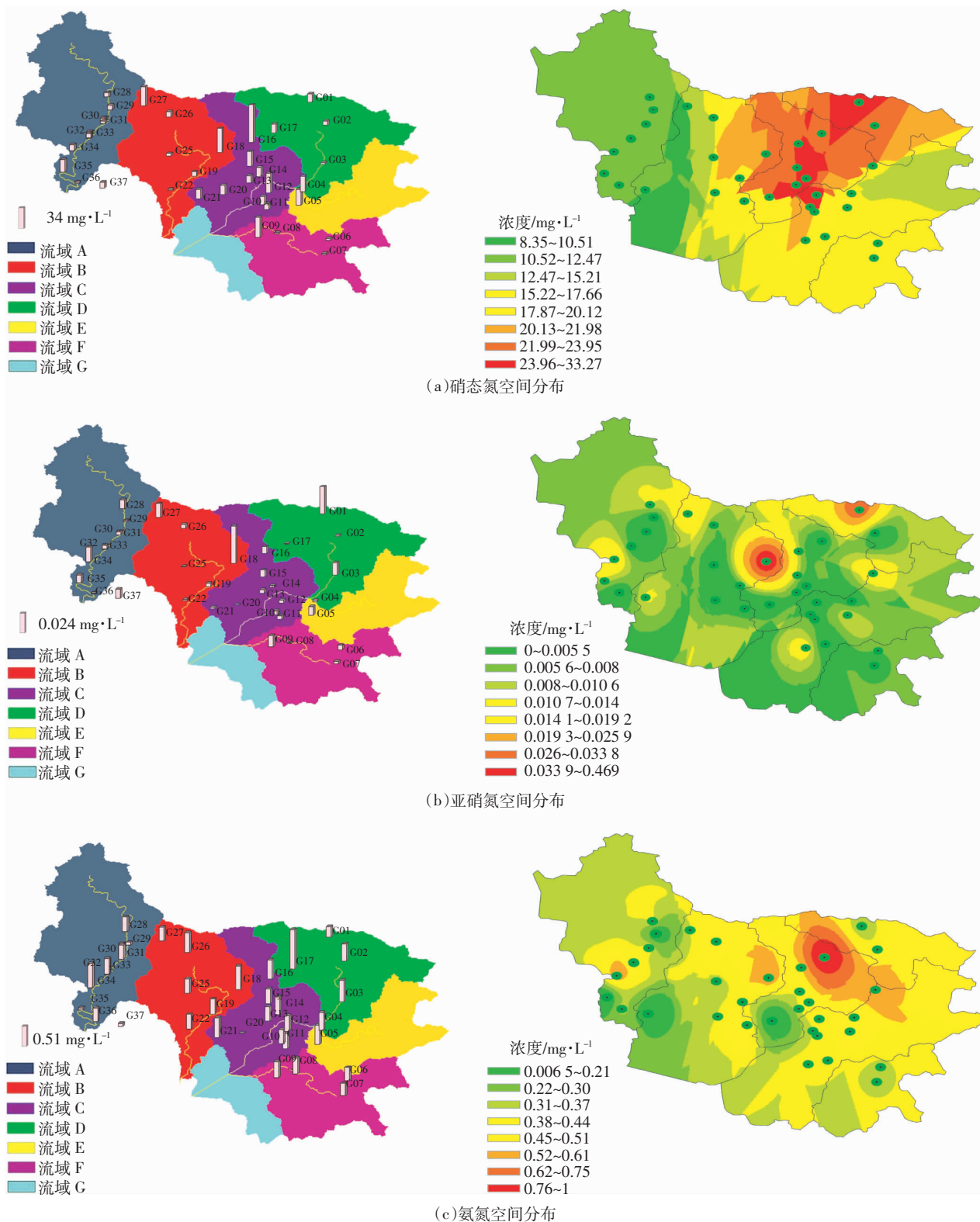


图3 地下水中氮素浓度空间分布柱状图

Figure 3 Spatial distribution histogram of nitrogen concentrations in groundwater

为 16.36%,增加了 7.11 倍。由此可见研究地区地下水污染呈现逐步加重的趋势,与李文赞等^[26]的研究结果一致。

将 2014 年 7 月丰水期采集的样品与 2015 年 1 月采集的枯水期样品的硝态氮含量按照表 4 的评价方法进行比较(图 5),可以看出枯水期在除去异常值

表 3 地下水硝态氮污染评价标准^[11]

Table 3 Evaluation criteria of nitrate in groundwater^[11]

浓度范围 Concentration range	评价级别 Evaluation grade	浓度范围 Concentration range	评价级别 Evaluation grade
<2.5 mg·L ⁻¹	优质	7.5~10.0 mg·L ⁻¹	达标(警戒状态)
2.5~5.0 mg·L ⁻¹	良好	10.0~20.0 mg·L ⁻¹	超标
5.0~7.5 mg·L ⁻¹	一般	>20.0 mg·L ⁻¹	严重超标

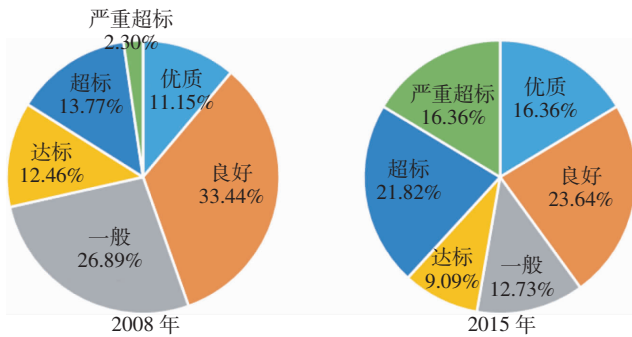


图 4 2008 年与 2015 年硝态氮含量频率分布比较
Figure 4 Comparison of frequency distribution of nitrate concentrations between 2008 and 2015

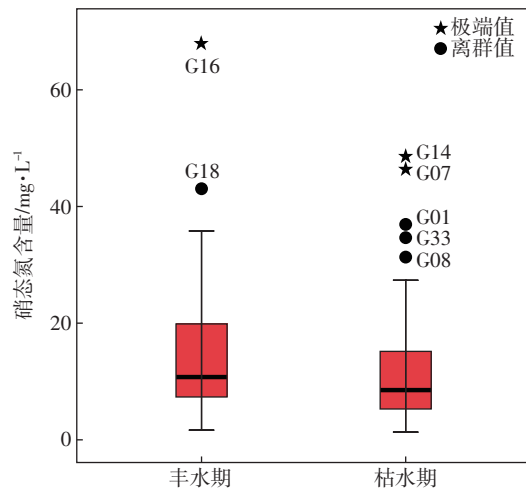


图 5 丰水期与枯水期硝态氮含量比较
Figure 5 Comparison of nitrate concentrations between rainy and dry seasons

之外的箱体两条端线上的最大值和最小值均低于丰水期,在箱体高度上,枯水期所显示的硝态氮含量变化范围也小于枯水期的硝态氮变化范围。这说明硝态氮含量比丰水期有了明显的下降。该区域枯水期处于冬季,农业活动基本处于停滞状态,施肥的影响较小,导致地下水中的氮素污染降低^[27]。这与焦剑等^[28]对密云水库上游流域水体营养物质季节性变化特征分析的结果一致。

2.4 地下水氮素浓度的影响因素解析

地下水中氮素的迁移主要有两种方式,即径流迁

移和淋溶迁移^[9]。人工氮肥和有机肥、土壤的性质、地下水埋深以及水流方向都对地下水中的氮素产生影响。

2.4.1 土地利用类型对地下水中氮素分布的影响

土地利用类型不同,地下水氮素分布也不尽相同(表 4)。硝态氮浓度均值从大到小顺序为城镇、林地、耕地、滩地和草地;亚硝氮为滩地、林地、耕地、城镇、草地;氨氮为城镇、滩地、草地、耕地、林地。在耕地样品中,有 46.67%的样品硝态氮处于超标与严重超标等级;耕地与硝态氮、氨氮呈正相关,与亚硝态氮呈负相关,说明农业种植对地下水中的氮素有一定贡献。林地的硝态氮地下水样品均值较高,为 18.72 mg·L⁻¹,这是不老屯镇 G27 采样点的极端值(34.35 mg·L⁻¹)影响所造成的。从相关系数来看,林地与硝态氮、氨氮、亚硝态氮均呈负相关。李明涛^[29]利用不同土地类型面积比例与污染输出负荷的关系得出林地可以减少氮素污染的输出,与本文结果相同。而极端值的出现主要是由于密云县大力扶持果树种植,林地中很大一部分被种上了经济树并施用农家肥增加了部分林地的氮素污染。位于城镇的样品硝态氮含量全部大于 7.5 mg·L⁻¹,超标率与严重超标率分别为 50%和 30%,而城镇用地与硝态氮、氨氮、亚硝态氮均呈正相关,且相关性显著(相关系数:硝态氮 0.823,氨氮 0.805)。城镇是造成地下水硝态氮和氨氮污染的主要影响因素,与城镇中的禽畜养殖、生活污水造成的养分流失^[30]有着密切的联系。庞靖鹏^[31]通过计算得出,密云水库流域人类活动产生的污染负荷占到氮素总污染负荷的 1/3,土地利用相关的土壤背景值因素占 2/3。由于前者中有 4/5 都属于非点源污染,且畜禽养殖和化肥施用所占的比例最大,进一步证明了土地利用类型对氮素的影响。

2.4.2 地下水埋深对氮素的影响

密云水库上游流域地下水潜水水位变动于 2~30 m 之间。硝态氮和亚硝态氮在表层(0~10 m)的浓度均值最高,而 21~30 m 的浓度均值最低,表层地下水受地表活动的影响,硝态氮和亚硝氮浓度高于底层(图 6)。众多研究均表明,较浅的地下水位会使地下水容易受到氮素污染^[11,32-33]。陈干^[34]在南淝河流域的研究结果也表明硝态氮与亚硝氮在表层地下水中浓度较高。浅层地下水的污染主要受农业灌溉用水下渗的影响^[34],下渗过程中存在着复杂的生物化学反应,因此其垂向入渗的途径对其有较大的影响。与硝态氮和亚硝氮的变化趋势相反,氨氮平均浓度随地下水位的变化逐渐增加。这可能与底层属于缺氧环境有关,底

表 4 土地利用类型与地下水氮素的关系
Table 4 Relationship between land use and groundwater nitrogen

氮素类型 Nitrogen type		项目 Item	草地 Grassland	耕地 Cropland	林地 Forestland	城镇 Town	滩地 Floodplain
硝态氮 ^[11] Nitrate	最小值		1.66	2.28	4.76	8.07	2.28
		最大值	27.32	67.88	34.35	35.18	15.11
	硝态氮含量频率	≤2.5 mg·L ⁻¹	50.00	13.33	0	0	66.67
	分布/%	2.5~5.0 mg·L ⁻¹	0	13.33	20.00	0	0
		5.0~7.5 mg·L ⁻¹	0	20.00	0	0	0
		7.5~10 mg·L ⁻¹	0	6.67	20.00	20.00	0
		10~20 mg·L ⁻¹	0	20.00	40.00	50.00	33.33
		≥20 mg·L ⁻¹	50.00	26.67	20.00	30.00	0
	相关系数		-0.296	0.750	-0.714	0.823*	0.643
亚硝氮 Nitrite	最小值		0.000 3	0.000 9	0.000 6	0.000 6	0.000 6
		最大值	0.002 1	0.047 0	0.018 2	0.010 9	0.034 4
	亚硝态氮含量频率	I 类(≤0.001 mg·L ⁻¹)	50.00	6.67	40.00	20.00	33.33
	分布/%	II 类(≤0.01 mg·L ⁻¹)	50.00	66.67	20.00	70.00	0
		III 类(≤0.02 mg·L ⁻¹)	0	20.00	40.00	10.00	33.33
		IV 类(≤0.1 mg·L ⁻¹)	0	6.67	0	0	33.33
	相关系数		0.630	-0.107	-0.179	0.131	0.429
	最小值		0.35	0.07	0.00	0.04	0
		最大值	0.46	0.60	0.62	1.01	0.03
氨氮 Ammonia	氨氮含量频率	I、II 类(≤0.02 mg·L ⁻¹)	0	0	20.00	0	0
	分布/%	III 类(≤0.2 mg·L ⁻¹)	0	6.67	0	20.00	0
		IV 类(≤0.5 mg·L ⁻¹)	100.00	86.67	40.00	60.00	66.67
		V 类(>0.5 mg·L ⁻¹)	0	6.67	40.00	20.00	33.33
	相关系数		-0.334	0.607	-0.714	0.805*	0.786*

注:亚硝氮和氨氮按《GBT 14848—1993 地下水质量标准》中的分类指标进行划分;*表示相关性在 0.05 水平显著(双尾)。

层中的硝酸盐可在厌氧微生物的作用下还原成氨,导致水中氨氮增高^[35]。

2.4.3 地下水流向对氮素的影响

通常地下水流方向与地表水流方向一致^[26],研究区域地下水硝态氮含量分布特征主要表现为上游低、下游高的特征(图 7)。在清水河和潮河沿岸所布置的地下水采样点能够很清晰地呈现出这样的趋势。安达木河沿岸的上游地下水中硝态氮含量均在 10 mg·L⁻¹左右,从河流中游开始硝态氮含量升高,可达 22.14 mg·L⁻¹。王俊杰^[36]对沈阳浑河傍河区域地下水的研究中也出现相似的结果,沿着地下水流向硝态氮的浓度增加了近一倍。一方面,密云水库入库径流量小,水流滞缓,沿途地层渗透性能较强,随着地下水流,周围的污染物会通过渗流或者物质交换进入地下水;另一方面,当密云水库上游流域地表水体水位高于地下水水位时,携带污染物的地表水可能以侧向径流的方式补给到孔隙潜水中,也会对地下水造成污染^[37]。

3 结论

(1)密云水库上游流域地下水氮素主要以硝态氮

的形式存在于地下水中,氨氮其次,亚硝氮含量最低。地下水氮素具有空间自相关性,其中氨氮空间变异的随机性较大,硝态氮最小,硝态氮浓度与农村居住地的密集情况密切相关。

(2)硝态氮的超标样品百分比从 2008 年的 2.30%增长为 2014 年的 25.71%,地下水污染呈现逐步加重的趋势。从年内变化方面来看,枯水期中样品的硝态氮含量较丰水期整体有了明显的减少,污染程度减轻,与农业生产活动有密切的联系。

(3)密云水库上游流域地下水中氮素含量变化受土地利用类型、地下水埋深、流向等因素的影响。城镇、耕地、林地等土地利用类型对地下水中氮素的贡献较大,硝态氮和亚硝氮平均浓度从浅层到深层逐渐降低,氨氮逐渐升高。地下水硝态氮含量在流动方向上表现出了上游低、下游高的分布特征。

参考文献:

[1] 江 镒. 失守的中国地下水[J]. 环境, 2013(4):13-15.
JIANG Rong. Lost of groundwater in China[J]. *Environment*, 2013(4): 13-15.
[2] 许凤英, 秦亚平, 王晓玲, 等. 不同新型功能尿素对水稻产量及氮肥

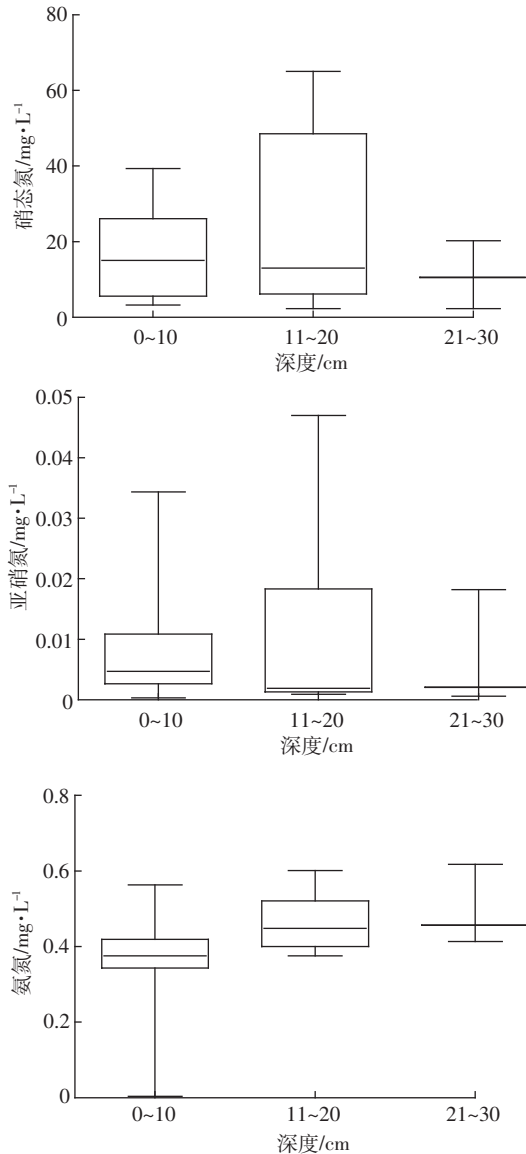


图6 地下水埋深与氮素关系

Figure 6 Relationship between groundwater depth and nitrogen content

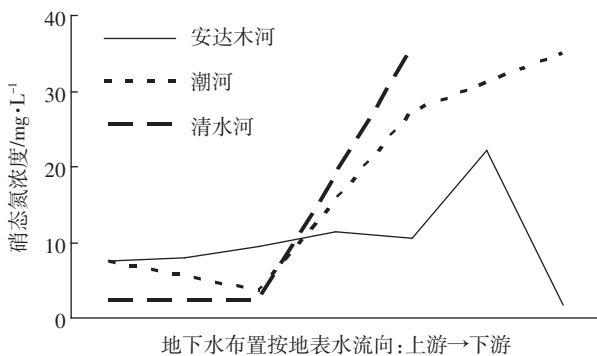


图7 地表水流向与地下水氮素关系

Figure 7 Relationship between surface water flow and groundwater nitrogen content

吸收利用率的影响[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(10):2257-2263.

XU Feng-ying, QIN Ya-ping, WANG Xiao-ling, et al. Effects of different novel functional urea on the yield and efficiency of nitrogen absorption and utilization of hybrid rice[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2014, 53(10):2257-2263.

[3] Bohlke J K. Groundwater recharge and agricultural contamination[J]. *Hydrogeology Journal*, 2002, 10(1):153-179.

[4] Huang T, Pang Z, Edmunds W M. Soil profile evolution following land-use change: Implications for groundwater quantity and quality[J]. *Hydrological Processes*, 2013, 27:1238-1252.

[5] Pratt B, Chang H. Effects of land cover, topography, and built structure on seasonal water quality at multiple spatial scales[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209/210:48-58.

[6] 王 琼, 姜德娟, 于 靖, 等. 小清河流域氮磷时空特征及影响因素的空间与多元统计分析[J]. 生态与农村环境学报, 2015, 31(2):137-145.

WANG Qiong, JIANG De-juan, YU Jing. Spatio-temporal distribution of nitrogen and phosphorus and spatial and multi-variable statistical analysis of its impacting factors in Xiaoqinghe Watershed[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, 31(2):137-145.

[7] Zhang C Y, Zhang S, Yin M Y, et al. Nitrogen isotope studies of nitrate contamination of the thick vadose zones in the wastewater-irrigated area [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 68:1475-1483.

[8] 顾 颖, 孙东宝, 王庆锁. 巢湖流域地下水硝态氮的分布及其影响因素研究[J]. 中国农业科技导报, 2011, 13(1):68-74.

GU Ying, SUN Dong-bao, WANG Qing-suo. Studies on groundwater nitrate nitrogen distribution and its affecting factors in Chao Lake Watershed[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2011, 13(1):68-74.

[9] Jacinthe P A, Dick W A, Brown L C. Bioremediation of nitrate-contaminated shallow soils using water table management techniques: Nitrate removal efficiency[J]. *Transaction of the ASAE*, 1999, 42:1251-1259.

[10] 张亚丽, 张依章, 张 远, 等. 浑河流域地表水和地下水氮污染特征研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(1):170-177.

ZHANG Ya-li, ZHANG Yi-zhang, ZHANG Yuan, et al. Characteristics of nitrate in surface water and groundwater in the Hun River Basin[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(1):170-177.

[11] 王庆锁, 孙东宝, 郝卫平, 等. 密云水库流域地下水硝态氮的分布及其影响因素[J]. 土壤学报, 2011, 48(1):141-150.

WANG Qing-suo, SUN Dong-bao, HAO Wei-ping, et al. Nitrate concentration distribution in groundwater of the Miyun Reservoir Watershed[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(1):141-150.

[12] 刘宏斌, 李志宏, 张云贵, 等. 北京平原农区地下水硝态氮污染状况及其影响因素研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(3):405-412.

LIU Hong-bin, LI Zhi-hong, ZHANG Yun-gui, et al. Nitrate contamination of groundwater and its affecting factors in rural areas of Beijing plain[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(3):405-412.

[13] 孙 江, 黄生斌, 刘晓霞. 北京市水源保护区农业非点源污染基本特征与控制对策[J]. 农业环境与发展, 2006, 23(5):61-63.

SUN Jiang, HUANG Sheng-bin, LIU Xiao-xia. Basic characteristics and the control countermeasures of non-point source pollution in the water source reserve of Beijing[J]. *Agro-Environment and Development*, 2006, 23(5):61-63.

[14] 王晓燕, 张雅帆, 欧 洋. 北京密云水库上游太师屯镇非点源污染损失估算[J]. 生态与农村环境学报, 2009, 25(4):37-41.

WANG Xiao-yan, ZHANG Ya-fan, OU Yang. Economic loss caused by non-point source pollution: A case study of Taishitun Town, upper

- catchment of Miyun Reservoir[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2009, 25(4):37-41.
- [15] 李子君, 李秀彬. 近45年来降水变化和人类活动对潮河流域年径流量的影响[J]. *地理科学*, 2008, 28(6):809-813.
LI Zi-jun, LI Xiu-bin. Impacts of precipitation changes and human activities on annual runoff of Chao River Basin during past 45 years[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2008, 28(6):809-813.
- [16] 王晓燕, 王一岫, 蔡新广, 等. 北京密云水库流域非点源污染现状研究[J]. *环境科学与技术*, 2002, 25(4):1-3.
WANG Xiao-yan, WANG Yi-xun, CAI Xin-guang, et al. Investigation of non-point pollution in watershed of Miyun Reservoir[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 25(4):1-3.
- [17] 李海滨, 林忠辉, 刘苏峡. Kriging方法在区域土壤水分估值中的应用[J]. *地理研究*, 2001, 20(4):446-452.
LI Hai-bin, LIN Zhong-hui, LIU Su-xia. Application of Kriging Technique in estimating soil moisture in China[J]. *Geographical Research*, 2001, 20(4):446-452.
- [18] 黄良柯, 刘立龙, 唐艳新, 等. 基于改进的Kriging法区域似大地水准面精化[J]. *桂林理工大学学报*, 2012, 32(4):532-537.
HUANG Liang-ke, LIU Li-long, TANG Yan-xin, et al. Area quasi-geoid refine based on improved Kriging method[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2012, 32(4):532-537.
- [19] Lianf D, Kumae N. Time-space Kriging to address the spatiotemporal misalignment in the large datasets[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 72(6):60-69.
- [20] Guagliardi H, Cicchella D, Rosa R D. A geostatistical approach to assess concentration and spatial distribution of heavy metals in urban soils[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, 223(9):5983-5998.
- [21] 杨勇, 梅杨, 张楚天, 等. 基于时空克里格的土壤重金属时空建模与预测[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(21):249-256.
YANG Yong, MEI Yang, ZHANG Chu-tian, et al. Spatio-temporal modeling and prediction of soil heavy metal based on spatio-temporal Kriging[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(21):249-256.
- [22] Li H B. Theory and methodology of spatial heterogeneity quantification[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1988, 9(6):651-657.
- [23] 闫柏忠, 肖长来, 刘泓志, 等. 吉林市城区土地利用对地下水污染空间分布的影响[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(3):934-942.
YAN Bai-zhong, XIAO Chang-lai, LIU Hong-zhi, et al. Effect of urban land use on the spatial distribution of groundwater pollution in the Jilin City[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(3):934-942.
- [24] 潘田, 张幼宽. 太湖流域长兴县浅层地下水氮污染特征及影响因素研究[J]. *水文地质工程地质*, 2013, 40(4):7-12.
PAN Tian, ZHANG You-kuan. A study of nitrogen pollution in shallow groundwater and its affecting factors in Changxing County in the Taihu Basin[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2013, 40(4):7-12.
- [25] 王照燕. 密云水库上游土地利用方式对地表水非点源污染的影响[D]. 北京:首都师范大学, 2004:1-58.
WANG Zhao-zheng. Impacts of land use on nonpoint source pollution of surface water in the upper-river basin of Miyun Reservoir[D]. Beijing: Capital Normal University, 2004:1-58.
- [26] 李文赞, 李叙勇, 王晓学. 20年来密云水库主要入库河流总氮变化趋势和影响因素[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(11):3047-3052.
LI Wen-zan, LI Xu-yong, WANG Xiao-xue. Trends in the total nitrogen concentration and the major influencing factors in the main rivers flowing into the Miyun Reservoir in recent years[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(11):3047-3052.
- [27] 刘元章, 武强, 刘久荣, 等. “井水不犯河水”水文地质学含义初步探讨[J]. *地下水*, 2011, 33(6):122-127.
LIU Yuan-zhang, WU Qiang, LIU Jiu-rong, et al. Preliminary study of the hydrogeology meaning of Chinese saying that "well water doesn't interfere river water"[J]. *Underground Water*, 2011, 33(6):122-127.
- [28] 焦剑, 刘宝元, 杜鹏飞, 等. 密云水库上游流域水体营养物质季节变化特征分析[J]. *水土保持学报*, 2013, 27(1):167-171.
JIAO Jian, LIU Bao-yuan, DU Peng-fei, et al. Seasonal variation of nutrients in rivers of the upper-river basin of Miyun Reservoir[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(1):167-171.
- [29] 李明涛. 密云水库流域土地利用与气候变化对非电源氮、磷污染的影响研究[D]. 北京:首都师范大学, 2014:1-133.
LI Ming-tao. Impacts of land use and climate changes on nonpoint source nitrogen and phosphorus pollution in the Miyun Reservoir Watershed[D]. Beijing: Capital Normal University, 2014:1-133.
- [30] 陈克亮, 朱晓东, 朱波, 等. 川中小流域地下水硝态氮的时空变化特征[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(4):1060-1064.
CHEN Ke-liang, ZHU Xiao-dong, ZHU Bo, et al. Temporal and spatial variation of NO_3^- -N pollution in groundwater in small watershed of Central Sichuan Basin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(4):1060-1064.
- [31] 庞靖鹏. 非点源污染分布式模拟——以密云水库水源地保护为例[D]. 北京:北京师范大学, 2007:1-118.
PANG Jing-peng. Distributed nonpoint source pollution modelling: A case study on water source areas protection in the Miyun Reservoir[D]. Beijing: Beijing Normal University, 2007:1-118.
- [32] Liu G D, Wu W L, Zhang J. Regional differentiation of non-point source pollution of agriculture-derived nitrate nitrogen in groundwater in Northern China[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2005, 107:211-220.
- [33] Spalding R F, Exner M E. Occurrence of nitrate in groundwater: A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1993, 22(3):392-402.
- [34] 陈干. 南淝河流域地下水水化学特征及硝酸盐污染源解析[D]. 合肥:合肥工业大学, 2009:1-53.
CHEN Gan. Hydrochemistry and nitrate pollution source research of Nanfeihe River Catchment[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2009:1-53.
- [35] 郭宝萍, 唐一清, 方友春, 等. 北京市通州区农村地下水氨氮污染分析[J]. *现代预防医学*, 2007, 34(6):1088-1089.
GUO Bao-ping, TANG Yi-qing, FANG You-chun, et al. Analysis of ammonia nitrogen pollution of groundwater in rural area of Tongzhou District, Beijing[J]. *Modern Preventive Medicine*, 2007, 34(6):1088-1089.
- [36] 王俊杰. 沈阳浑河傍河区域地下水氮素污染研究[D]. 北京:中国地质大学, 2013:1-115.
WANG Jun-jie. The study of groundwater nitrogen contamination in a riparian area of the Hun River, Shenyang[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2013:1-115.
- [37] 季益虎, 鄢贵权, 杨根兰. 地下水硝酸盐迁移转化规律分析[J]. *贵州化工*, 2009, 34(6):30-39.
JI Yi-hu, YAN Gui-quan, YANG Gen-lan. Analysis on migration and transformation law of nitrate in groundwater[J]. *Guizhou Chemical Industry*, 2009, 34(6):30-39.