

河北省地下水硝酸盐污染总体状况及时空变异规律

茹淑华, 张国印*, 孙世友, 王 凌, 耿 暖

(河北省农林科学院农业资源环境研究所, 河北 石家庄 050051)

摘 要:通过对河北省 11 个地区连续 7 年共 14 次进行地下水取样及硝酸盐含量监测,对地下水硝酸盐污染现状及时空变异规律进行分析。结果表明,2006—2012 年间河北省地下水硝酸盐(以 N 计)平均含量变化范围在 $6.73\sim 9.84\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,总平均值为 $8.42\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,低于美国的饮用水标准($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。河北省地下水硝酸盐平均含量呈逐年明显增加的趋势,河北省地下水硝酸盐 $10\sim 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 超标率分别为 22.34%和 9.73%,地下水硝酸盐大于 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Ⅳ类和Ⅴ类水分布频率明显增加,由 2006 年的 6.96%增加到 2012 年的 10.60%,增加了 3.63%。不同地区间地下水硝酸盐平均含量和各类水的分布频率均存在明显的差异。地下水硝酸盐含量的最低值出现在廊坊、衡水和沧州地区,平均含量分别为 $0.64\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.62\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。秦皇岛地区地下水硝酸盐的平均含量最高,为 $26.45\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是廊坊、衡水和沧州地区的 27.27~42.66 倍。秦皇岛地区地下水硝酸盐超标率也最大,为 58.82%。衡水、沧州、廊坊地区主要以Ⅰ类水为主。保定、邢台、邯郸、石家庄和唐山等 5 个地区以Ⅰ和Ⅲ类水为主。秦皇岛、张家口和承德等地区以Ⅲ类水为主。其中,张家口和承德地区Ⅴ类水分布频率分别为 15.53%和 9.95%,仅次于本地区的Ⅲ类水和Ⅱ类水。

关键词:河北省;地下水;硝酸盐污染;时空变异

中图分类号:X523

文献标志码:A

文章编号:1005-4944(2013)05-0048-05

Status of the Contamination and Spatial-temporal Variations of Nitrate in Groundwater of Hebei Province, China

RU Shu-hua, ZHANG Guo-yin*, SUN Shi-you, WANG Ling, GENG Nuan

(Institute of Agro-resource and Environment, Hebei Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: In order to evaluate the nitrate contamination status of groundwater in Hebei Province, a largescale investigation and watersampling analysis on nitrate content in local groundwater from 11 cities was performed from 2006 to 2012, and the temporal and spatial variability of nitrate were studied. The results showed that the average nitrate content of groundwater in Hebei Province fluctuated from $6.73\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $9.84\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ during 7 years. The total average nitrate content was $8.42\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lower than drinking water quality criterion of the United States. The average nitrate content of underground water had an obvious increasing trend. About 22.34% samples exceeded the criterion of drinking water quality of the United States. Only about 9.73% samples exceeded the criterion of national drinking water quality. The distribution frequency ofⅣ andⅤ water(the samples that nitrate content was less than $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) increased significantly, from 6.96% in 2006 to 10.60% in 2012, with an average increasing of 3.63%. The average content and distribution frequency of various types water had significant difference among the 11 regions. The lowest value of nitrate concentration in groundwater appeared in Langfang, Hengshui and Cangzhou regions. The highest nitrate concentration in groundwater samples was observed in Qinhuangdao region. The average nitrate content in groundwater was $26.45\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. It was 27.27~42.66 times of that in Langfang, Hengshui and Cangzhou regions. The proportion exceeding the standard in Qinhuangdao region was the highest, 58.82% samples exceeded the criterion of national drinking water quality. LevelⅠ water mainly existed in Hengshui, Cangzhou and Langfang regions. LevelⅠ and levelⅢ water mainly existed in Baoding, Xingtai, Handan, Shijiazhuang and Tangshan regions. LevelⅢ water mainly dominated in Qinhuangdao, Zhangjiakou and Chengde regions. The distribution frequency of levelⅤ water in Zhangjiakou and Chengde regions were next only to levelⅢ and levelⅡ water in each region, occupied 15.53% and 9.95%, respectively.

Keywords: Hebei Province; groundwater; nitrate contamination; spatial-temporal variations

收稿日期:2013-07-09

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划(2012BAD15B02-2);农业部科技教育司资助(NYB2006-02)

作者简介:茹淑华(1973—),女,河北平山人,硕士,副研究员,主要从事施肥与农业环境方面的研究。E-mail:shuhuaru@163.com

* 通信作者:张国印 E-mail:gyzhang1984@126.com

水是人类赖以生存的资源,随着人口增长和经济发展,加之人们以前重视经济发展、忽视环境保护的传统观念,导致目前水环境污染问题比较严重^[1]。硝态氮污染地下水早在 20 世纪已经成为国际上普遍关注的问题^[2-3],特别是对于以地下水作为主要饮用水源的国家 and 地区来说,硝态氮污染地下水对人体健康的潜在威胁更为严峻。我国北方 5 省 20 个县 800 份地下水样分析结果表明,45% 的样本超过了世界卫生组织或欧盟饮用水硝酸盐卫生标准,硝态氮最高浓度达到 $11.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而且菜田的超标率大于大田作物区^[4]。南方珠海市近 40% 的地下水样超过世界卫生组织饮用水标准,整体污染较为严重^[5]。河北省多年平均水资源总量 204.69 亿 m^3 ,仅占全国的 0.9%,是国内最缺水的省份之一^[6]。水资源的短缺严重影响着河北省社会和经济的发展。随着工农业的发展,河北省的缺水问题越来越突出。地下水是河北省最主要的饮用水源,全省生活用水的 80% 以上来自地下水,地下水硝态氮含量超标将直接危害到人民健康。因此,研究河北省地下水硝酸盐的总体特征及时空变化规律,探明影响地下水硝态氮含量的因素,对于保护地下水资源,保障社会可持续发展具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 研究区域概述

河北省环抱首都北京,地处东经 $113^{\circ}27' \sim 119^{\circ}50'$,北纬 $36^{\circ}05' \sim 42^{\circ}40'$ 之间。总面积 18.88 万 km^2 ,属于温带半湿润半干旱大陆性季风气候,全省年平均气温为 12.2°C ,多年平均年降水量为 531.7 mm 。河北省主要的农田利用类型有粮田(小麦玉米轮作、春玉米、棉花)、果园、菜地和其他。

1.2 样品采集、保存与分析方法

2006—2012 年,每年于 5 月份、10 月份对河北省的邯郸、邢台、石家庄、衡水、沧州、保定、廊坊、唐山、秦皇岛、承德、张家口共 11 个地区的地下水进行取样分析。共采集化验地下水样品 3 537 个,样品采集利用 GPS 系统精确定位,样品采集后带回实验室冷冻备测。地下水硝酸盐含量的测定采用紫外分光光度计法^[7]。

1.3 评价方法

目前国内外对于饮用水中硝酸盐含量的评价标准并不统一,中国地下水质量标准(GB/T 14848—93)中将地下水分为 5 类;生活饮用水卫生标准(GB 5749—2006)规定,当为地下水源时饮用水中硝态氮

含量的限值为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。美国的饮用水标准公共卫生部规定,饮用水中硝酸盐氮的含量不得超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[8];世界卫生组织(WHO)的标准为 $11.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (硝态氮)^[9]。本研究中将美国的饮用水标准和中国地下水质量标准相结合对地下水进行评价。

2 结果与讨论

2.1 河北省地下水硝酸盐总体特征

2006—2012 年河北省地下水硝酸盐总体状况和 5 类水分布频率分别见表 1 和图 1。通过对河北省 11 个地市连续 7 年 14 次采集的 3 500 多个地下水样品硝酸盐(以 N 计)含量的分析测定,结果表明河北省地下水硝酸盐(以 N 计)含量变幅为 $0.00 \sim 350.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均为 $8.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。按照美国规定标准(小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),地下水硝酸盐超标率则达到 22.34%。按照我国饮用水标准,河北省地下水硝酸盐超标率为 9.73%,90.27% 的地下水基本符合我国对饮用水质量标准(Ⅲ类 $\leq 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。河北省地下水硝酸盐小于 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的占总样品的 45.46%;在 $2 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间的占总样品的 12.86%;在 $5 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间的占总样品的 31.95%;在 $20 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间的占总样品的 4.10%;地下水硝酸盐含量大于 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的占总样品的 5.63%,表明河北省存在少量不宜饮用的地下水源,这进一步加重了河北省地下水资源的紧缺程度。地下水硝酸盐含量低于 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的优良饮用水占总

表 1 2006—2012 年河北省地下水硝酸盐(以 N 计)总体状况

项目	汇总	5 月份	10 月份
平均值±标准误差/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	8.42 ± 0.30	8.26 ± 0.45	8.57 ± 0.41
范围/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0~350.86	0~350.86	0~283.57
$10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 超标率/%	22.34	22.28	22.39

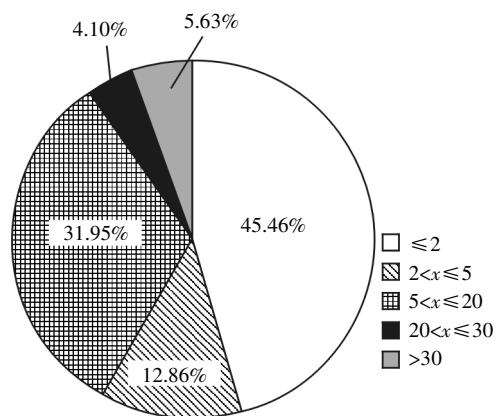


图 1 2006—2012 年河北省地下水硝酸盐 5 类分布频率

样品的 58.32%。从总体上看,河北省地下水硝酸盐含量处于较低水平,但从Ⅲ类水的分布频率(31.95%)来看,存在向Ⅳ类水发展的潜在威胁。

2.2 不同年度间地下水硝酸盐的变化

从图 2 河北省不同监测时期地下水硝酸盐平均含量与超标率可以看出,2006—2012 年河北省地下水硝酸盐(以 N 计)平均含量年度间存在明显的变化,随着时间的推移,河北省地下水硝酸盐平均含量有明显增加的趋势。2006—2012 年间河北省地下水硝酸盐平均含量在 $6.73\sim 9.84\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间波动。2006 年 5 月份的平均含量最低,为 $6.73\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,2011 年雨季前和 2012 年雨季后最高,为 $9.84\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。经过 7 年的时间,地下水硝酸盐平均含量增加了 46.42%,已经接近美国规定的地下水硝酸盐(以 N 计)标准($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。可见随着时间的推移,河北省地下水硝酸盐污染有加重的趋势。按照美国规定的 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 地下水硝酸盐标准,从 2006—2012 年 14 次采样时间中,河北省地下水硝酸盐超标率基本上在 18.45%~27.82%之

间波动,河北省有将近 1/5 的地下水硝酸盐含量处于超标状态。按我国规定的 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 地下水硝酸盐标准,河北省地下水硝酸盐超标率基本上在 6.33%~12.69%之间波动,河北省有将近 1/10 的地下水硝酸盐含量处于超标状态。

2.3 不同地区间地下水硝酸盐的变化

从图 3 河北省不同地区间地下水硝酸盐平均含量和超标率可以看出,河北省不同地区间地下水硝酸盐(以 N 计)平均含量存在明显的差异。不同地区间地下水硝酸盐平均含量的大小顺序依次是:秦皇岛>张家口>承德>唐山>邯郸>石家庄>保定>邢台>沧州>廊坊>衡水。地下水硝酸盐最高值出现在秦皇岛地区,平均含量达到 $26.45\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,这可能与当地的地形地貌、降水量、地下水埋深、多年的栽培模式、耕作施肥习惯以及土壤质地等因素有密切的关系。地下水硝酸盐含量的最低值出现在廊坊、衡水和沧州地区,平均含量分别为 0.64 、 $0.62\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。地下水硝酸盐平均含量在 $5\sim 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的有石家庄、邯郸、邢

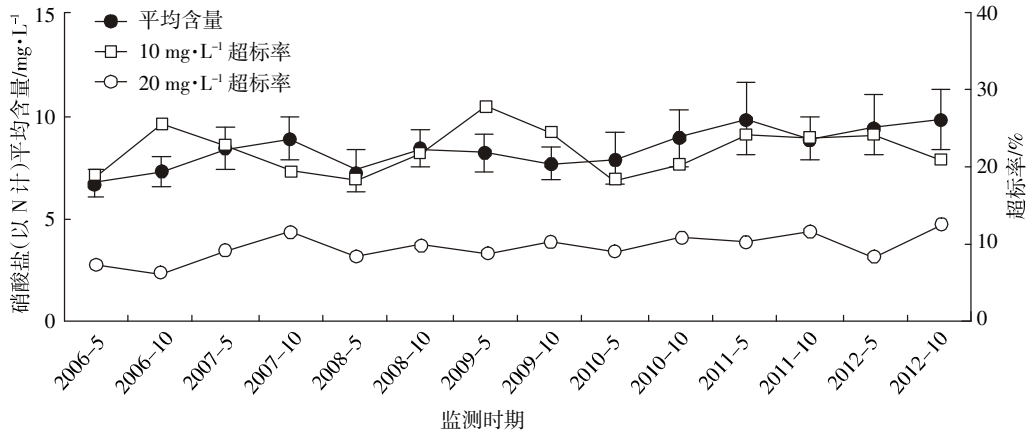


图 2 河北省不同监测时期地下水硝酸盐平均含量与超标率

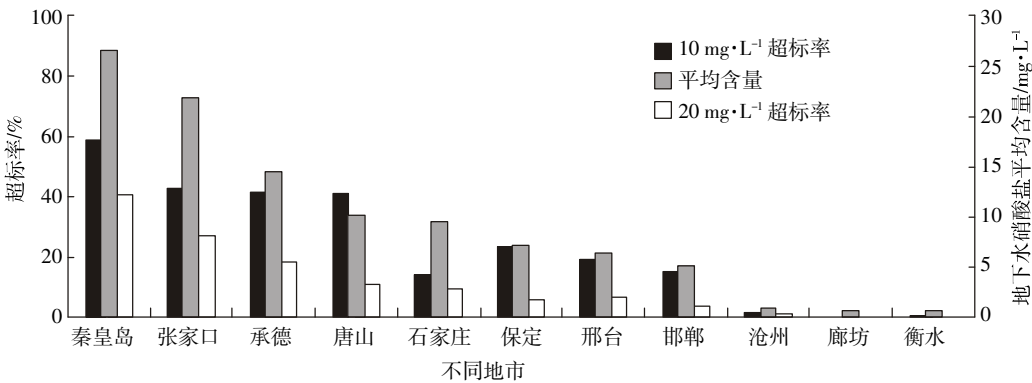


图 3 河北省不同地区地下水硝酸盐平均含量和超标率

台、保定、唐山和承德地区,在 $20\sim 30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间的有秦皇岛和张家口地区。秦皇岛地区地下水硝酸盐平均含量是廊坊、衡水和沧州地区的 27.27~42.66 倍。河北省不同地区间地下水硝酸盐(以 N 计) $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 超标率也分别存在明显的差异。不同地区间地下水硝酸盐 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 超标率的大小顺序依次是:秦皇岛>张家口、承德、唐山>石家庄>保定>邢台、邯郸>沧州>衡水>廊坊。秦皇岛地区地下水硝酸盐 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 超标率最大,为 58.82%,其次是张家口、承德和唐山,超标率分别为 42.86%、41.88%和 41.42%。地下水硝酸盐超标率较低的仍为廊坊、衡水和沧州地区,分别为 0.00%、0.86%和 1.99%。其余各市在 14.23%~23.42%之间。不同地区间地下水硝酸盐 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 超标率的大小顺序依次是:秦皇岛>张家口>承德>唐山>邯郸>保定>石家庄>邢台>沧州>衡水和廊坊。秦皇岛地区地下水硝酸盐超标率最大,为 40.59%,其次是张家口、承德和唐山,超标率分别为 27.02%、18.32%和 11.35%。地下水硝酸盐超标率较低的为廊坊、衡水和沧州地区,分别为 0.00%、0.00%和 1.24%。其余各市在 4.04%~9.61%之间。综合河北省不同地区间地下水硝酸盐含量和超标率来看,大部分地区地下水硝酸盐平均含量与超标率基本上是一致的。而仅有唐山地区地下水硝酸盐平均含量与 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 超标率明显不一致。尽管唐山地区地下水硝酸盐平均含量不高,但 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 超标率却处于较高状态。而邯郸地区年际均值较高,超标率却相对较低。

从图 4 不同地区 5 类水的分布频率来看,不同地区间各类水的分布频率存在明显的差异。衡水、沧州、廊坊地区 I 类水分布频率较高,在 88.78%~95.26%之间,而且属于优良和良好的 I 和 II 类水分布频率也最

大,在 96.77%~100%;III 类水的分布频率为零或极低,在 0.00%~1.99%。可见,这 3 个地区主要以 I 类水为主。保定、邢台、邯郸、石家庄和唐山等 5 个地区以 I 和 III 类水为主,这 2 类水之和分别占 75.93%、77.53%、66.19%、76.58%和 81.27%。其中,石家庄和唐山地区的 III 类水分布频率高于 I 类水,保定、邢台和邯郸地区的 I 类水分布频率高于 III 类水,这表明石家庄和唐山地区地下水硝酸盐污染更为严重。单从地下水硝酸盐来考虑,保定、邢台和邯郸地区相比石家庄和唐山地区水质稍好。秦皇岛、张家口和承德等地区以 III 类水为主。其中,秦皇岛地区 V 类水分布频率较高,达到 32.35%,仅次于 III 类水, I 类水和 II 类水分布频率较低,分别为 8.24%和 8.24%,可见,秦皇岛地区的地下水硝酸盐污染是最不容乐观的。张家口和承德地区 V 类水分布频率分别为 15.53%和 9.95%,也仅次于本地区的 III 类水和 II 类水。因此,这 2 个地区的地下水硝酸盐污染也应引起重视。

3 结论

2006—2012 年 7 年间,河北省地下水硝酸盐(以 N 计)平均含量增加了 46.42%,河北省地下水硝酸盐平均含量变化范围在 $6.73\sim 9.84\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,总平均值为 $8.42\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。按照美国规定标准($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),河北省地下水硝酸盐超标率平均为 22.34%。按照我国饮用水标准($20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),河北省地下水硝酸盐超标率为 9.73%。但河北省地下水硝酸盐(以 N 计)含量大于 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 IV 类和 V 类水分布频率逐年升高明显,由 2006 年的 6.96%增加到 2012 年的 10.60%,增加了 3.64%。

从河北省 11 个地区连续 7 年 14 次的监测数据

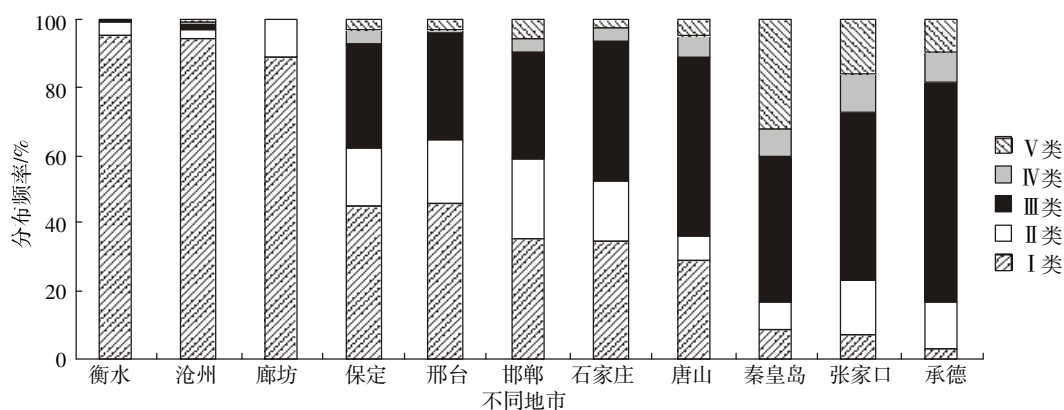


图 4 2006—2012 年河北省不同地区 5 类水的分布频率

分析,河北省不同地区间地下水硝酸盐平均含量存在明显差异。地下水硝酸盐7年平均含量最高值的秦皇岛地区是廊坊、衡水和沧州地区的27.30~42.41倍。秦皇岛地区地下水硝酸盐($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)超标率均最大,分别为58.82%和40.59%。秦皇岛、张家口和承德地区以Ⅲ类水为主,衡水、沧州、廊坊地区主要以Ⅰ类水为主,保定、邢台、邯郸、石家庄和唐山等5个地区均以Ⅰ和Ⅲ类水为主。

参考文献:

- [1] 童桂华. 去除地下水硝酸盐 PRB 介质试验研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2008.
- [2] Power J E. Nitrate contamination of ground water in North America[J]. *Agriculture Ecosystem and Environment*, 1989, 26: 165–187.
- [3] Tessendorff H. Nitrates in groundwater: A European problem of growing concern[J]. *Aqual*, 1985(4): 192–193.
- [4] Ju X T, Kou C L, Zhang F S, et al. Nitrogen balance and groundwater nitrate contamination: Comparison among three intensive cropping systems on the North China Plain[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143: 117–125.
- [5] 赵新锋, 陈法锦, 陈建耀, 等. 城市地下水硝酸盐污染及其成因分析——以珠海香洲区为例[J]. 水文地质工程地质, 2008, 35(3): 87–92.
- [6] 郑连生, 张颖, 崔俊辉, 等. 河北省水资源情势演变对生态环境的影响[J]. 水科学与工程技术, 2007(3): 18–22.
- [7] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000: 133.
- [8] USA Environmental Protection Agency. National primary and secondary drinking recommendations[R]. 1984, 2: 290–292.
- [9] Kikuo Kumazawa. Nitrogen fertilization and nitrate pollution in groundwater in Japan: Present status and measures for sustainable agriculture [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2002, 63: 129–137.

欢迎订阅 2014 年《中国农业科学》中、英文版

《中国农业科学》中、英文版由农业部主管、中国农业科学院主办。主要刊登农牧业基础科学和应用基础科学研究论文、综述、简报等。设有作物遗传育种·种质资源·分子遗传学;耕作栽培·生理生化·农业信息技术;植物保护;土壤肥料·节水灌溉·农业生态环境;园艺;贮藏·保鲜·加工;畜牧·资源昆虫;兽医;农业经济与管理等栏目。读者对象是国内外农业科研(所)、农业大专院校的科研、教学及管理人员。

《中国农业科学》中文版为半月刊,影响因子、总被引频次连续多年居全国农业科技期刊最前列或前列位次。为北京大学图书馆1992—2011年连续6次遴选的核心期刊,位居《中文核心期刊要目总览》“农业综合类核心期刊表”的首位。1999—2008、2013—2014年获“国家自然科学基金重点学术期刊专项基金”资助;1999年获“首届国家期刊奖”,2003、2005年获“第二、三届国家期刊奖提名奖”;2002—2012年先后10次被中信所授予“百种中国杰出学术期刊”称号;2009年获中国期刊协会/中国出版科学研究院“新中国60年有影响力的期刊”称号;2010年荣获“第二届中国出版政府奖期刊提名奖”。2012年获清华大学图书馆等“2012中国最具国际影响力学术期刊”称号;2013年获新闻出版广电总局“百强科技期刊”称号。

《中国农业科学》中文版大16开,每月1、16日出版,国内外公开发行。每期208页,定价49.50元,全年定价1188.00元。国内统一刊号:CN11-1328/S,国际标准刊号:ISSN 0578-1752,邮发代号:2-138,国外代号:BM43。

《中国农业科学》英文版(*Agricultural Sciences in China*),2002年创刊,月刊,2012年更名为《农业科学学报》(*Journal of Integrative Agriculture*, JIA)。2006年1月起与国际著名出版集团Elsevier合作,全文数据在ScienceDirect平台面向世界发行。2009年被SCI收录,2012年JCR影响因子为0.527。

JIA大16开,每月20日出版,国内外公开发行。每期160页,国内订价80.00元,全年960.00元。国内统一刊号:CN 10-1039/S,国际标准刊号:ISSN 2095-3119,邮发代号:2-851,国外代号:1591M。

《中国农业科学》中、英文版均可通过全国各地邮局订阅,也可向编辑部直接订购。

地址:北京 中关村南大街12号《中国农业科学》编辑部

邮编:100081

电话:010-82109808, 82106280, 82106281, 82106283

传真:010-82106247

网址:www.ChinaAgriSci.com

E-mail: zgnykx@caas.cn

联系人:林鉴非