

刘 琰, 乔肖翠, 江秋枫, 等. 滹沱河冲洪积扇地下水硝酸盐含量的空间分布特征及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 947–954.

LIU Yan, QIAO Xiao-cui, JIANG Qiu-feng, et al. Spatial distribution and influencing factors of nitrate content in groundwater of alluvial-pluvial fan of Hutuo River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5): 947–954.

滹沱河冲洪积扇地下水硝酸盐含量的空间分布特征及影响因素

刘 琰¹, 乔肖翠¹, 江秋枫¹, 昌盛¹, 朱媛媛^{1,2}, 王山军¹, 郑丙辉^{1*}

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 国家环境保护饮用水水源地保护重点实验室, 北京 100012; 2. 北京科技大学土木与环境工程学院环境工程系, 北京 100083)

摘要: 为了解华北平原地下水中硝酸盐的分布状况及影响因素, 对石家庄市滹沱河冲洪积扇四个地下水单元的地下水样品进行采集与分析。结果表明: 在 115 个样品中, 64.35% 的样品水质符合《地下水质量标准》(GB 14848—1993) V 类标准, 地下水质量总体较差, 主要的污染指标为硝酸盐和总硬度, 超标点位主要分布在西北部两个地下水单元。硝酸盐的浓度范围为 0.24~440 mg·L⁻¹, 其平均浓度与最高浓度分别为 GB/T 14848—1993 中硝酸盐Ⅲ类标准值的 3 倍与 22 倍, 属于严重污染; 不同地下水单元中硝酸盐浓度差异较大, 在研究区内基本呈现从西北到东南、从浅层到深层逐渐降低趋势。除水文地质条件对地下水中硝酸盐含量有重要影响外, 污染源类型及其分布也起到了重要作用。通过相关性分析, 初步认为研究区西北部两个地下水单元中硝酸盐污染主要来源于点源类型的生活污水及畜禽养殖废水, 东南部的两个地下水单元的硝酸盐污染主要来源于面源类型的农业施肥。

关键词: 硝酸盐; 地下水; 污染特征; 空间分布; 滹沱河冲洪积扇

中图分类号: X522 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)05-0947-08 doi:10.11654/jaes.2016.05.019

Spatial distribution and influencing factors of nitrate content in groundwater of alluvial-pluvial fan of Hutuo River

LIU Yan¹, QIAO Xiao-cui¹, JIANG Qiu-feng¹, CHANG Sheng¹, ZHU Yuan-yuan^{1,2}, WANG Shan-jun¹, ZHENG Bing-hui^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, State Environmental Protection Key Laboratory of Drinking Water Source Protection, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Department of Environmental Engineering, School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to identify the contamination profiles and spatial distribution of nitrate in the North China Plain, 115 groundwater samples, collected from Hutuo River pluvial fan in Shijiazhuang City, Hebei Province, were analyzed according to the parameters listed in the Quality Standard for Ground Water (GB 14848—1993). Results indicated that the water quality was generally poor. The 64.35% of total samples only met the Class V standards. Nitrate and hardness were the main failed indicators. The sampling sites with poor water quality were mainly located in the two groundwater units in the northwest area. The nitrate concentrations ranged from 0.24 to 440 mg·L⁻¹, with the maximum and the average concentrations being 22 and 3 times higher than the Class Ⅲ standard value, respectively. The nitrate concentrations spatially decreased from the north-west to the south-east and from shallow to deep stratum of the research area. Hydrogeological conditions had an important effect on the distribution of nitrate in groundwater. In addition, the type and distribution of pollution sources also had great contributions. Correlation analysis between chloridion and nitrate, and between total hardness and nitrate indicated that nitrate in the two units of the north-west area came from the discharges of domestic wastewater and livestock and poultry breeding wastewater from the point sources, while nitrate in the other two units located in the south-east area was mainly resulted from the agricultural non-point sources.

Keywords: nitrate; groundwater; pollution profile; spatial distribution; alluvial-pluvial fan of Hutuo River

收稿日期: 2015-11-05

基金项目: 环保公益性行业科研专项(201409029)

作者简介: 刘 琰(1978—), 博士, 研究员, 主要从事流域水环境质量评价及标准研究。E-mail: liuyan@craes.org.cn

* 通信作者: 郑丙辉 E-mail: zhengbh@craes.org.cn

华北平原是我国重要的经济区,人口近1.3亿,地下水是其最主要供水水源,占总供水量的69.5%^[1-2]。滹沱河冲洪积扇地处华北平原西部,处于山前补给区的第一个过流区^[3-4],也是南水北调中线工程地下水调蓄、地下水回灌的重点区域^[5-6],其地下水质量状况对于整个华北平原中部地区有着至关重要的意义。早在20世纪地下水硝态氮污染已经成为国际上普遍关注的问题^[7],特别是对于以地下水作为主要饮用水源的国家来说,硝态氮污染地下水对人体健康的潜在威胁更为严峻。由于近些年来受人类活动的影响,滹沱河冲洪积扇平原区地下水硝酸盐含量日益增加:1959年其平均含量为 $2.35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,1978—1985年期间大部分区域成为上升区,到1992年,该区 NO_3^- 含量为 $40\sim 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水点已占31.2%,超标率为35.5%,其中浅层地下水中氮浓度1986—1991年的平均增长速率为 $1.85\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[8]。针对该地区开展地下水硝酸盐污染特征研究,对于区域地下水资源评价、地下水污染评价等工作都具有十分重要的参考价值。

目前关于滹沱河平原地区地下水的研究较为广泛。王翠华等^[9]开展了滹沱河平原地下水矿化度和硬度变化分析,结果表明矿化度和总硬度与地下水位埋深密切相关;叶浩等^[10]对滹沱河石家庄段地下水进行了污染评价,结果表明该区域地下水已经受到污染,主要的污染成分为硫酸根、硝酸根、亚硝酸根、化学需氧量(COD);李亚松等^[3]研究了滹沱河冲积平原浅层地下水的有机污染状况,结果表明区域内浅层地下水已经受到有机污染威胁,主要检出组分为卤代烃类和氯代苯类;王金哲等^[11]对滹沱河流域平原区人类活动对浅层地下水干扰程度进行了量化研究,结果表明干扰程度在不同时代都表现出从西部向东部逐渐减小的趋势。以硝酸盐形式存在的溶解态氮是地下水中最常见的污染物,许多研究表明硝酸盐氮含量不断增加是地下水水质恶化的主要表现之一,因此国内外都把硝酸盐氮作为评价地下水水质的主要指标^[12-13]。从目前滹沱河冲洪积平原已开展的研究看,虽然针对该地区地下水污染特征的相关研究较多,但是通过在研究区内划分不同地下水单元而系统研究硝酸盐分区污染特征及影响因素的研究还相对较少。

因此,基于滹沱河冲洪积扇在华北平原所处的重要位置,以及其地下水质量状况对华北平原地下水的重要影响,并结合该区域地下水的研究现状,本研究选取滹沱河冲洪积扇作为研究区,系统分析了地下水中硝酸盐的分区污染特征,并对影响硝酸盐分布的因

素及污染来源进行了探讨,以期为华北平原地下水污染防治工作提供依据。

1 材料与方法

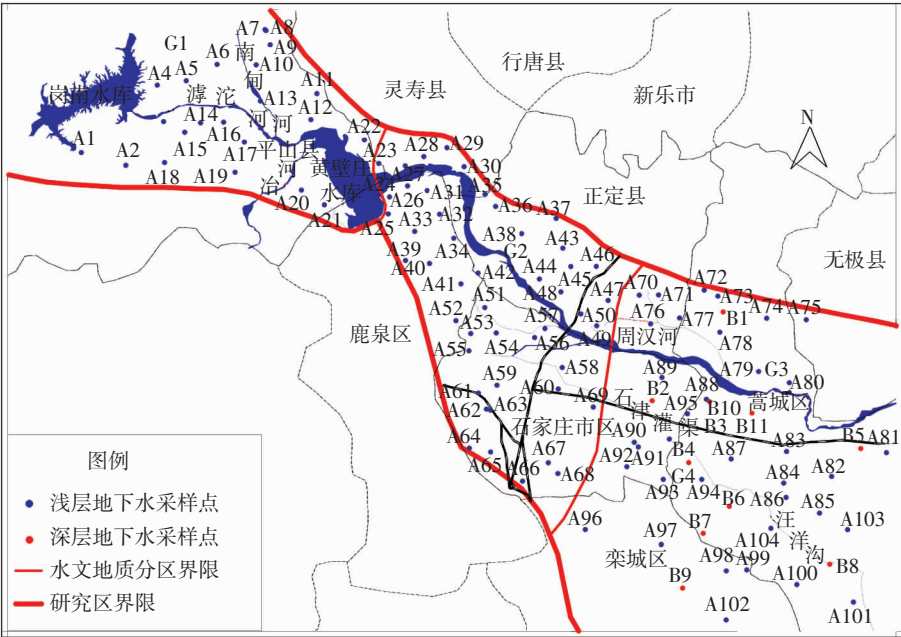
1.1 研究区概况

研究区位于太行山前岗南水库和黄壁庄水库之间的河谷平原和滹沱河冲洪积扇的顶部及中部地带,是典型的山前冲洪积平原,为明显分带性、边界条件清楚的典型扇型蓄水构造。该区地势西高东低,向东倾斜,属温带大陆性季风气候区,根据石家庄1955—2001年共47年的年降水与平均气温数据,该区多年平均气温 $13.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,年平均降水量 534 mm 。该区地下水系统为滹沱河冲洪积扇孔隙淡水系统,包气带岩性以砂性土为主,降水入渗系数 $0.2\sim 0.3$ 。含水层为第四系松散沉积物,岩性以砂石、卵石、粗砂、中细砂为主,含水层垂向连续性好,从山前向东部,含水层介质颗粒由粗变细,总厚度 $10\sim 40\text{ m}$ 。地下水总体流向是西北向东南,地下水主要补给方式为大气降水、河渠水入渗和灌溉回归等,主要排泄方式为人工开采。自20世纪80年代以来,石家庄地区农业生产的发展、人口的增长以及工矿企业不断增多,对水资源的需求量越来越大,导致该地区地下水水位埋深逐年降低,且在局部地区形成了水位降落漏斗^[5]。滹沱河贯穿整个研究区域,滹沱河河床及河漫滩地带是较为理想的地下调蓄渗漏补给源区^[14]。石家庄滹沱河冲洪积扇区域地下水资源丰富,是华北平原地区主要的饮用水水源和农业灌溉水源。由于研究区内不同区域地质条件、地下水埋深及含水层介质岩性存在较大差异,本研究将该区域划分为四个地下水单元,分别为岗黄水库之间河谷裂隙孔隙水单元(G1)、滹沱河冲洪积扇顶部孔隙水单元(G2)、滹沱河冲洪积扇中部浅层孔隙水单元(G3)和滹沱河冲洪积扇中部深层孔隙水单元(G4)。

1.2 样品采集

根据研究区内地下水单元的划分,在各单元内使用网格法并遵循代表性和均匀性的原则布设了115个地下水采样点。采样点分布示意图和各单元采样点数量分别见图1和表1。G3和G4所涵盖的水平区域完全相同,只是垂向深度不同。

于2014年10月对研究区内115个点位进行水质样品采集。对于地下水样品,在采集前先清洗井孔,排除井内滞水,当水质分析仪参数达到稳定后开始采样,并利用便携式水质分析仪对水体pH、温度、溶解



G1 为岗黄水库之间河谷裂隙孔隙水单元;G2 为滹沱河冲洪积扇扇顶部孔隙水单元;G3 为滹沱河冲洪积扇扇中部浅层孔隙水单元;G4 为滹沱河冲洪积扇扇中部深层孔隙水单元。下同

G1-Fissure and pore water unit in the valley between Gangnan Reservoir and Huangbizhuang Reservoir; G2-Pore water unit in the top alluvial-pluvial fan of Hutuo River; G3-Shallow pore water unit in the middle alluvial-pluvial fan of Hutuo River; G4-Deep pore water unit in the middle alluvial-pluvial fan of Hutuo River. The same below

图 1 滹沱河冲洪积扇地下水采样点分布图

Figure 1 Location map for groundwater sampling sites in alluvial-pluvial fan of Hutuo River

表 1 不同地下水单元采样点数量的分布情况

Table 1 Distribution of sampling sites in different groundwater units

地下水单元 Groundwater unit	样品数量 Sample size/个	采样井深度 Well depth/m
G1	22	4~70
G2	46	10~150
G3	36	45~120
G4	11	170~400

注:G1 为岗黄水库之间河谷裂隙孔隙水单元;G2 为滹沱河冲洪积扇扇顶部孔隙水单元;G3 为滹沱河冲洪积扇扇中部浅层孔隙水单元;G4 为滹沱河冲洪积扇扇中部深层孔隙水单元。下同。

Note:G1-Fissure and pore water unit in the valley between Gangnan Reservoir and Huangbizhuang Reservoir; G2-Pore water unit in the top alluvial-pluvial fan of Hutuo River; G3-Shallow pore water unit in the middle alluvial-pluvial fan of Hutuo River; G4-Deep pore water unit in the middle alluvial-pluvial fan of Hutuo River.The same below.

氧(DO)、电导率(EC)、氧化还原电位(Eh)进行现场参数测定。样品采集后放置于恒温 4℃的冷藏箱中低温保存,并于 2 日内送至位于石家庄的中国地质科学院水文地质环境地质研究所进行测试。

1.3 测试方法

采用 YSI6600(YSI 公司,美国)对 pH、温度、DO、EC、Eh 等指标进行现场测定。总硬度(以 CaCO₃ 计)采用地下水水质检验方法(DZ/T 0064—1993)中 EDTA 滴定法测试,HCO₃⁻、CO₃²⁻采用滴定法测定,硫酸盐、氯离子采用离子色谱法检测,硝酸盐(以 N 计)和亚硝酸盐(以 N 计)采用分光光度法检测,氨氮(以 N 计)采用纳氏试剂比色法测定。

1.4 评价标准

采用《地下水质量标准》(GB/T 14848—1993)对地下水样品进行水质评价;采用《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)对硝酸盐、亚硝酸盐和总硬度的达标情况进行评价。

GB 14848—1993 和 GB 5749—2006 中关于硝酸盐、亚硝酸盐和总硬度的标准值见表 2。

1.5 数据处理

将各点位的坐标信息导入 MAPGIS 软件,绘制采样点分布图为后期数据分析提供依据,并将硝酸根浓度数据导入 ARCGIS 软件进行分析,绘制研究区内硝酸盐空间分布图。在进行硝酸盐污染分析过程中使用 Origin 软件绘制箱型图,进一步对硝酸盐污染特征进

表 2 硝酸盐、亚硝酸盐和总硬度在地下水和饮用水标准中的标准值(mg·L⁻¹)
Table 2 Values of nitrogen and total hardness in groundwater and drinking water standards(mg·L⁻¹)

指标 Index	GB/T 14848—93					GB 5749—2006
	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类	
硝酸盐 Nitrate(以 N 计)	≤2.0	≤5.0	≤20	≤30	>30	10,水源限制时为 20
亚硝酸盐 Nitrite(以 N 计)	≤0.001	≤0.01	≤0.02	≤0.1	>0.1	1
氨氮 Ammonia nitrogen(以 N 计)	≤0.02	≤0.02	≤0.2	≤0.5	>0.5	0.5
总硬度 Total hardness(以 CaCO ₃ 计)	≤150	≤300	≤450	≤550	>550	450

行分析。此外,通过 IBM SPSS Statistics 软件对各指标与硝酸根的相关性进行分析。

2 结果与讨论

2.1 水质基本状况

根据 pH 值、总硬度、硫酸盐、氯离子、硝酸盐、亚硝酸盐和氨氮 7 项指标的测定结果,采用 GB/T 14848—1993 中单项组分评价方法对研究区的地下水质量进行评价。结果表明,115 个地下水样品中,水质为 II 和 III 类的点位个数分别为 9 个和 22 个,共占全部点位的 26.96%;74 个点位的水质为 V 类,占全部点位的 64.35%。由此可见,研究区地下水质量总体较差,主要的污染指标为硝酸盐和总硬度。研究区四个地下水单元的水质评价结果见表 3。G1 和 G2 的水质较差,均以 V 类水为主,两个地下水单元 V 类水点位数量分别占该地下水单元总点位数的 90.9%与 93.48%;冲洪积扇中部孔隙水单元的水质相对较好,其中 G3 点位中 III 类水居多,占该地下水单元浅层孔隙水总点位的 44.44%,V 类水数量占该地下水单元浅层孔隙水总点位的 30.56%;G4 的水质最好,多为 II 类和 III 类水,分别占该地下水单元总点位数的 63.64%和 36.36%。这表明地下水水位越深,受污染程度相对越小。

表 3 不同单元地下水水质评价结果
Table 3 Classification of water quality in different groundwater units

地下水单元 Groundwater unit	点位个数 Number of points			
	II 类	III 类	IV 类	V 类
G1	0	0	2	20
G2	0	2	1	43
G3	2	16	7	11
G4	7	4	0	0

此外,对所采地下水进行的基本化学指标测试(表 4)结果表明:研究区浅层地下水的水温为 13.1~18.2℃,平均值为 15.4℃;DO 范围 0.03~13.76 mg·L⁻¹,平均值为 7.42 mg·L⁻¹。研究区深层地下水水温为 12.7~17.7℃,平均值为 15.17℃;DO 范围 1.38~8.03 mg·L⁻¹,平均值为 3.99 mg·L⁻¹。一般来说,在没有受海水入侵的含水层,EC 值可作为地下水污染程度的指标,未受污染的地下水 EC 值一般小于 3×10⁻² S·m⁻¹[15]。研究区浅层地下水 EC 范围为 (3.67~31)×10⁻² S·m⁻¹,平均值为 9.55×10⁻² S·m⁻¹,而深层地下水 EC 范围是 (3.08~10.20)×10⁻² S·m⁻¹,平均值为 6.30×10⁻² S·m⁻¹。由此可见,研究区内不论深层地下水还是浅层地下水均受到了严重的污染,而相对于浅层地下水来说,由于深层地下水采样井深度较大,受污染程度相对较

表 4 研究区内地下水基本化学参数测试值
Table 4 Basic chemical properties of groundwater in researched area

井类型 Well type	项目 Item	T/℃	pH	DO/mg·L ⁻¹	EC/10 ⁻⁴ S·m ⁻¹	Eh/mV	总硬度 Total hardness/mg·L ⁻¹
浅层井 Shallow well	最低值 Minimum value	13.1	6.13	0.03	367.0	-87.0	168.1
	最高值 Maximum value	18.2	8.47	13.76	3 100.0	253.0	1 339.0
	中位数 Median	15.3	7.42	4.97	770.6	149.0	460.4
	平均值 Mean	15.4	7.42	4.80	955.2	138.8	462.3
	标准差 Standard deviation	0.96	0.33	2.33	394.07	76.29	189.72
深层井 Deep well	最低值 Minimum value	12.7	7.47	1.38	308.0	-36.4	115.1
	最高值 Maximum value	17.7	8.32	8.03	1 020.0	241.0	307.3
	中位数 Median	15.5	7.68	4.53	673.0	195.0	214.2
	平均值 Mean	15.17	7.76	3.99	630.54	154.3	212.2
	标准差 Standard deviation	1.30	0.24	1.99	201.04	86.08	46.74

轻。浅层地下水 Eh 的范围为 $-87.0\sim 253$ mV,平均值为 138.8 mV,深层地下水 Eh 范围是 $-36.4\sim 241.0$ mV,平均值为 154.3 mV,整个研究区的地下水都处于弱还原性环境。

2.2 研究区硝酸盐的总体含量特征

由测试结果可知采样点地下水硝酸盐的浓度范围为 $0.24\sim 440$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 63.09 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是 GB/T 14848—1993 中硝酸盐Ⅲ类标准值的 3 倍以上,也远高于 GB 5749—2006 中硝酸盐的标准限值要求。115 个点位中,硝酸盐浓度超过 GB/T 14848—1993 中Ⅲ类标准值要求的有 82 个,占全部点位的 71.30%。由此可见,研究区地下水硝酸盐污染非常严重。在所有点位中,有 5 个点位氨氮有检出(检出限为 0.04 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),其中位于 G2 的 A29 和 A58 氨氮浓度分别为 3.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 2.65 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,按照 GB/T 14848—1993 判定为 V 类水,其他点位能够满足Ⅲ类水标准。有 42 个点位亚硝酸盐有检出(检出限为 0.002 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),检出浓度范围为 $0.002\sim 33.20$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其中 16 个点位的亚硝酸盐浓度不能满足Ⅲ类水标准值要求,亚硝酸盐检出率高且浓度较高的点位多位于 G1。依据各点位的硝酸盐含量,通过插值法得到硝酸盐在整个研究区的浓度分布情况(图 2),显示 G1 和 G2 的南部区域硝酸盐浓度整体较高。总体而言,硝酸盐为研究区地下水中主要的氮存在形式,是主要的污

染指标。

2.3 不同地下水单元硝酸盐含量水平及影响因素

各地下水单元硝酸盐浓度的箱型图见图 3。四个地下水单元中硝酸盐的总体浓度水平由高到低依次为 G1、G2、G3 和 G4。其中, G1 硝酸盐的浓度范围为 $21.68\sim 440$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 128.17 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,标准差为 119.94 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; G2 硝酸盐的浓度范围为 $8.56\sim 161.8$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 73.01 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,标准差为 34.33 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; G3 硝酸盐的浓度范围为 $2.04\sim 119$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 28.62 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,标准差为 26.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; G4 硝酸盐的浓度范围为 $0.24\sim 10.6$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 4.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,标准差为 2.72 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。研究区硝酸盐浓

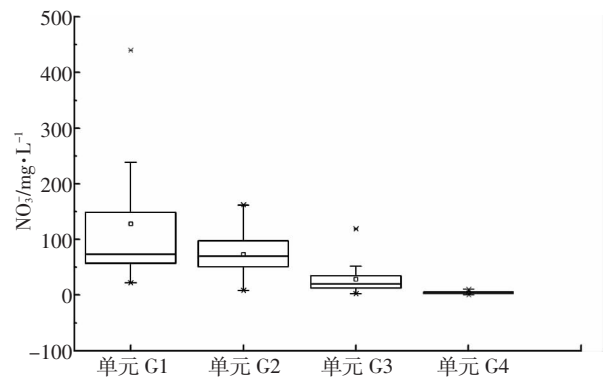


图 3 研究区内不同地下水单元硝酸盐含量水平

Figure 3 Concentrations of nitrate in different groundwater units

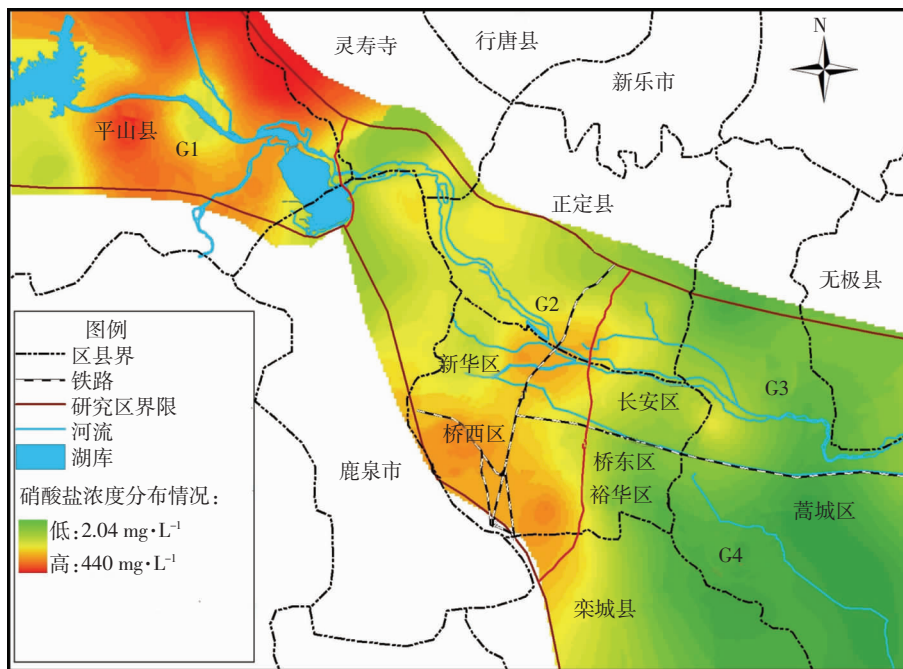


图 2 研究区内硝酸盐空间分布特征

Figure 2 Spatial distribution characteristics of nitrate in researched area

度整体上呈现由西北到东南逐渐降低的趋势。此外, G3、G4 同处滹沱河冲洪积扇中部孔隙水单元, 而 G3 浅层孔隙水中硝酸盐浓度与 G4 深层孔隙水相比, 此现象表明, 地下水埋深越浅, 硝态氮含量越高, 超标率和严重超标率越高。Lotse 等^[16]的研究也得到了类似结果, 这也意味着, 地下水硝态氮很可能来源于上部土层的淋溶作用, 浅层地下水最先受到污染, 然后逐渐向深层渗漏。

为识别影响硝酸盐在不同地下水单元中分布的因素, 对地下水单元含水层介质的岩性及地下水埋深进行了分析。G1 含水层以各种片麻岩及大理岩裂隙、溶蚀裂隙和第四系松散冲积物为主, 含水层厚度为 10~20 m, 水位埋藏较浅。G2 含水层岩性为砾卵石和砂砾卵石, 导水性和富水性好, 渗透系数一般为 $300\sim 400\text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$, 防污性能较差, 含水层厚度为 20~35 m。G3 和 G4 含水层岩性颗粒变细, 粘土夹层增多, 渗透系数为 $100\sim 200\text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$, 与 G1 和 G2 相比, 渗透性降低, 对垂向水流向下迁移的水中硝酸根离子起到了阻滞作用, 同时这样的环境(含水量高、氧化还原电势低、高氮量)十分有利于反硝化作用的进行而使氮元素损失。G3 和 G4 的地下水岩性相同, 但浅层孔隙水的含水层厚度为 25~60 m, 深层孔隙水的含水层厚度则为 100~200 m, 这使得深层孔隙水更不易被污染^[17]。由此可见, 含水层岩性及地下水埋深对硝酸盐在不同地下水单元中的分布均具有重要影响。

根据现场污染源调查情况看, 在研究区西北部两个地下水单元区域内污水处理厂数量较少, 而东南地区地下水单元区域内污水处理厂数量相对较多。此外, 畜禽养殖场在西北的两个地下水单元中分布较多, 而在东南地下水单元区域内分布较少, 基本符合研究区西北部污水处理厂较少且畜禽养殖场较多, 而东南部污水处理厂相对较多而畜禽养殖场较少的趋势。这一现象与硝酸盐浓度在研究区内的变化趋势呈一定相关性, 初步认为除水文地质条件的差异外, 污水处理厂分布的情况及畜禽养殖场的数量是引起硝酸盐浓度分布差异性的重要原因^[18]。

2.4 地下水中硝酸盐的来源分析

流域氮素流失量与降雨径流过程、土壤性质、植被、管理措施、农业生产方式(如化肥类型、施肥方式)等因素密切相关^[17], 硝酸盐污染主要是由于氮的天然化合物溶解度较大, 同时, 人类的活动也起主要影响作用。人类活动会改变地下水的地球化学环境并相应地改变其中化学元素的特性, 如大量抽取地下水不但

使得包气带加厚, 而且改变了地下水的天然循环方式, 不同程度地影响地下水的再循环, 而且人类活动排放的各种废弃物也在一定程度上改变了地下水原来的氧化还原环境。这两者都不同程度地改变了地下水的水文地球化学环境^[19]。

硝酸盐是自然存在的离子, 是氮循环的一部分, 自然界存在的硝酸盐在地下水中通常很少, 一般来自人类活动, 如污水灌溉、氮肥过度施用、人畜粪便及垃圾堆放等。在氧化性很强的地下水中, 硝酸盐会呈稳定的溶解态氮形式, 且会随着地下水运动迁移^[13]。Rahmati 等^[20]对伊朗西部库尔德斯坦的地下水水源地硝酸盐污染程度进行的研究表明, 所有被污染的井水都位于农业灌溉区, 且向灌溉区施加氮肥的量与当地地下水中硝酸盐浓度密切相关。Kaçaroglu 等^[21]研究发现, 土耳其埃斯基谢希尔地区将城市污水处理厂出水以井灌形式进行地下水回灌, 从而导致回灌区地下水产生硝酸盐污染问题。除了人类活动所带来的氮污染外, 硝酸盐在地下水中的迁移与水文地质条件也有很大的关系。Arauzo 等^[22]通过主成分分析表明, 地下水硝酸盐污染的主要原因是地下水的固有脆弱性(由水文地质条件与土壤介质共同决定), 土地利用方式以及地下水流向都会对硝酸盐的迁移产生影响。Chen 等^[23]通过对黄河三角洲地下水硝酸盐的浓度进行检测分析得出, 该研究区硝酸盐污染主要发生在浅层地下水且浓度与该地区的地貌及土地利用方式呈空间相关性。

一般来说, 由城市污水和垃圾渗漏造成的污染, 其硝酸根和盐污染有较好的一致性。盐污染包括溶解性总固体、硬度、硫酸盐、氯化物等。而农业施肥(不包括农家肥)所带来的硝酸盐污染, 水中硝酸根与盐浓度则不一定呈较好的相关性。在环境学研究中, 氯离子和硝酸根离子是两种十分重要的离子。硝酸根离子由于其本身在环境中的行为而受到环境化学家的重视, 而氯离子除了污染环境、导致土壤盐渍化之外, 由于其在地下水运动过程中不受物理、化学、微生物的影响, 还经常作为指示地表水和地下水混合和反硝化作用的指示剂^[24]。此外, 总硬度也是生活饮用水水质的一个重要指标, 是由各种可溶性多价金属离子形成的, 主要是指 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。地下水的总硬度主要来自地层, 工业废水和污染物的渗入也可导致总硬度升高。分析研究区内硝酸根离子和氯离子及总硬度浓度的相互关系可以在一定程度上判断出硝酸根离子的来源, 本研究分析了不同地下水单元与硝酸盐显著相关的指标及相关系数, 分析结果如表 5 所示。G1 中,

表5 不同地下水单元中各地下水化学参数与硝酸盐的相关性分析

Table 5 Correlation coefficients between nitrate and chemical properties in different groundwater units

地下水单元 Groundwater unit	G1	G2	G3	G4
EC	0.938**	0.476**	0.578**	0.673*
Ca ²⁺	0.910**	0.715**	0.717**	0.446
Mg ²⁺	0.638**	0.712**	0.548**	-0.06
阳离子总计 Cation in total	0.890**	0.655**	0.672**	0.816**
氯离子 Cl ⁻	0.905**	0.576**	0.452**	0.755**
阴离子总计 Anion in total	0.891**	0.692**	0.688**	0.756**
总硬度 Total hardness	0.906**	0.746**	0.695**	0.323
溶解性总固体 TDS	0.903**	0.698**	0.719**	0.826**

注:**在0.01水平(双侧)上显著相关;*在0.05水平(双侧)上显著相关。

Note:**significant correlation at 0.01 level(double side);*significant correlation at 0.05 level(double side).

EC、Ca²⁺、Cl⁻、总硬度和溶解性总固体量值与硝酸盐氮的浓度的相关系数分别为0.938、0.910、0.905、0.906、0.903,表明相关性较好,与G3和G4相比,G2各指标与硝酸根相关系数较高,而G4盐离子与硝酸根浓度的相关性并不显著。这一现象也表明研究区内G1的硝酸盐污染可能来源于城市污水与垃圾渗滤液,而G3和G4的硝酸盐则可能存在不同的来源。

针对氯离子进行分析可知,与G3和G4相比,在G1和G2中,硝酸盐和氯离子相关性较好;G3中硝酸盐氮与氯离子相关系数较低,相关性较差;而G4中虽然硝酸盐氮与氯离子相关系数相对较高,但此结果是由于点数较少导致的,总的来说此单元中这两个指标相关性也较差。针对总硬度指标进行分析可知,硝酸盐氮与总硬度相关性较好,但在G3和G4中相关系数则较低。一般认为城市地下水硬度升高主要是由于污水渗漏造成的,其形成的化学机理是在污水入渗过程中钙镁易溶盐和难溶盐的溶解以及阳离子的交换作用,污水中有机物的分解是导致难溶盐岩溶解的动力^[25]。通过相关性分析可知,氯离子及总硬度和硝酸盐氮相关性的好坏基本保持一致,都是西北两个地下水单元的相关性较高,而东南地下水单元的相关性较差。由此可以初步推测,西北部两个地下水单元的硝酸盐污染主要来源于生活污水及畜禽养殖废水,属于点源污染;而东南滹沱河冲洪积扇地下水单元中硝酸盐浓度较低且与氯离子及总硬度相关性较低,初步判断该区硝酸盐污染主要来源于农业施肥,为面源污染。

3 结论

(1)研究区内水质为Ⅱ和Ⅲ类的点位占全部点位的26.96%;水质为Ⅴ类的点位占全部点位的

64.35%,地下水质量总体较差,主要的污染指标为硝酸盐和总硬度。其中硝酸盐的平均浓度与最高浓度分别为GB/T 14848—1993中硝酸盐Ⅲ类标准值的3倍与22倍,属于严重污染。

(2)四个地下水单元中硝酸盐浓度差异较大,硝酸盐的平均浓度基本符合从西北到东南、从浅层到深层逐渐降低的趋势。除当地的水文地质条件外,污水处理厂及畜禽养殖场的分布也是影响硝酸盐浓度的主要因素之一。

(3)研究区西北部两个地下水单元中硝酸盐主要来源于点源类型的生活污水及畜禽养殖废水,东南部两个地下水单元的硝酸盐主要来源于面源类型的农业施肥。

参考文献:

- [1] 吴爱民,李长青,徐彦泽,等.华北平原地下水可持续利用的主要问题及对策建议[J].南水北调与水利科技,2010,8(6):110-113,128.
WU Ai-min, LI Chang-qing, XU Yan-ze, et al. Key issues influencing sustainable groundwater utilization and its countermeasures in North China Plain[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2010, 8(6):110-113, 128.
- [2] 张兆吉,费宇红,郭春艳,等.华北平原区域地下水污染评价[J].吉林大学学报(地球科学版),2012,42(5):1456-1461.
ZHANG Zhao-ji, FEI Yu-hong, GUO Chun-yan, et al. Regional groundwater contamination assessment in the North China Plain[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2012, 42(5):1456-1461.
- [3] 李亚松,张兆吉,费宇红,等.河北省滹沱河冲积平原地下水质量及污染特征研究[J].地球学报,2014,35(2):169-176.
LI Ya-song, ZHANG Zhao-ji, FEI Yu-hong, et al. Groundwater quality and contamination characteristics in the Hutuo River Plain area, Hebei Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2014, 35(2):169-176.
- [4] 卫文,陈宗宇,赵红梅,等.河北平原第四系承压水⁴He与¹⁴C测年对比[J].吉林大学学报(地球科学版),2011,41(4):1144-1150.

- WEI Wen, CHEN Zong-yu, ZHAO Hong-mei, et al. Comparison of ^4He and ^{14}C dating of groundwater from quaternary confined aquifers in Hebei Plain[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2011, 41(4): 1144–1150.
- [5] 赵红梅, 赵 华, 毛洪亮, 等. 华北平原滹沱河冲洪积扇第四纪地层划分[J]. 地层学杂志, 2014, 38(2): 137–146.
- ZHAO Hong-mei, ZHAO Hua, MAO Hong-liang, et al. Quaternary stratigraphy division of Hutouhe alluvial fan deposits in the North China Plain[J]. *Journal of Stratigraphy*, 2014, 38(2): 137–146.
- [6] 刘少玉, 靳盛海, 韩双平, 等. 华北东部平原浅层高矿化弱渗透地下水的开发技术示范研究[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2010, 40(1): 114–120.
- LIU Shao-yu, JIN Sheng-hai, HAN Shuang-ping, et al. Development and utilization mode of high salinity shallow groundwater from Low permeability aquifer in Eastern North China Plain[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2010, 40(1): 114–120.
- [7] Fenech C, Rock L, Nolan K, et al. The potential for a suite of isotope and chemical markers to differentiate sources of nitrate contamination: A review[J]. *Water Research*, 2012, 46: 2023–2041.
- [8] 毕二平, 李政红. 石家庄市地下水中氮污染分析[J]. 水文地质工程地质, 2001, 9(2): 31–34.
- BI Er-ping, LI Zheng-hong. Analysis of nitrates pollution in groundwater in Shijiazhuang City[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2001, 9(2): 31–34.
- [9] 王翠华, 孟素花, 费宇红. 滹沱河平原地下水矿化度和硬度变化分析[J]. 海河水利, 2009, 3(6): 30–32.
- WANG Cui-hua, MENG Su-hua, FEI Yu-hong. Analysis on the change of ground water salinity and hardness in Hutuohe Plain[J]. *Haihe Water Resources*, 2009, 3(6): 30–32.
- [10] 叶 浩, 刘长礼, 姜建梅, 等. 滹沱河石家庄段地下水污染风险评估[J]. 地质通报, 2008, 27(7): 1065–1070.
- YE Hao, LIU Chang-li, JIANG Jian-mei, et al. Risk assessments of groundwater pollution in the Shijiazhuang reach of the Hutuo River, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2008, 27(7): 1065–1070.
- [11] 王金哲, 张光辉, 聂振龙, 等. 滹沱河流域平原区人类活动对浅层地下水干扰程度量化研究[J]. 水土保持通报, 2010, 30(2): 65–69.
- WANG Jin-zhe, ZHANG Guang-hui, NIE Zhen-long, et al. Disturbing degree of mankind activities to groundwater in the Hutuo River Valley area[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2010, 30(2): 65–69.
- [12] 王开然, 郭 芳, 姜光辉, 等. ^{15}N 和 ^{18}O 在桂林岩溶水氮污染源示踪中的应用[J]. 中国环境科学, 2014, 34(9): 2223–2230.
- WANG Kai-ran, GUO Fang, JIANG Guang-hui, et al. Application of ^{15}N and ^{18}O to nitrogen pollution source in karst water in Eastern Guilin[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(9): 2223–2230.
- [13] 刘兴权, 许晶玉, 江丽华, 等. 山东省种植区地下水硝酸盐污染空间变异及分布规律研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(6): 1172–1179.
- LIU Xing-quan, XU Jing-yu, JIANG Li-hua, et al. Spatial variability and distribution pattern of groundwater nitrate pollution in farming regions of Shandong Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(6): 1172–1179.
- [14] 史入宇, 崔亚莉, 赵 婕, 等. 滹沱河地区地下水适宜水位研究[J]. 水文地质工程地质, 2013, 40(2): 36–41.
- SHI Ru-yu, CUI Ya-li, ZHAO Jie, et al. A study of the suitable groundwater level of the Hutuo River area[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2013, 40(2): 36–41.
- [15] 刘中业, 徐建国, 祁晓凡, 等. 地下水电导率与矿化度相关关系分析——以鲁北平原为例[J]. 山东国土资源, 2013, 29(9): 57–60, 64.
- LIU Zhong-ye, XU Jian-guo, QI Xiao-fan, et al. Analysis on ground-water conductivity and salinity correlation: Setting Lubei Plain in Shandong Province as an example[J]. *Land and Resources in Shandong Province*, 2013, 29(9): 57–60, 64.
- [16] Lotse E G, Simmons K E, Baker D E. A field study of macropore flow under saturated conditions using a bromide tracer[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 1991, 46(5): 376–380.
- [17] 陈 丹, 张 冰, 曾逸凡, 等. 基于 SWAT 模型的青山湖流域氮污染时空分布特征研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(4): 1216–1222.
- CHEN Dan, ZHANG Bing, ZENG Yi-fan, et al. Analysis of temporal and spatial characteristics of nitrogen pollution in Qingshan Lake basin based on SWAT model[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(4): 1216–1222.
- [18] 李亚松, 张兆吉, 费宇红, 等. 河北省滹沱河冲积平原地下水质量及污染特征研究[J]. 地球学报, 2014, 35(5): 169–176.
- LI Ya-song, ZHANG Zhao-ji, FEI Yu-hong, et al. Groundwater quality and contamination characteristics in the Hutuo River Plain Area, Hebei Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2014, 35(5): 169–176.
- [19] 刘 君, 陈宗宇. 利用稳定同位素追踪石家庄市地下水中硝酸盐来源[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1602–1607.
- LIU Jun, CHEN Zong-yu. Using stable isotope to trace the sources of nitrate in groundwater in Shijiazhuang[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(6): 1602–1607.
- [20] Rahmati O, Samani A N, Mahmoodi N, et al. Assessment of the contribution of N-fertilizers to nitrate pollution of groundwater in western Iran (case study: Chorveh–Dehgelan aquifer)[J]. *Water Qual Expo Health*, 2015, 7: 143–151.
- [21] Kaçaroglu F, Günay G. Groundwater nitrate pollution in an alluvium aquifer, Eskişehir urban area and its vicinity, Turkey[J]. *Environmental Geology*, 1997, 31(3/4): 178–184.
- [22] Arauzo M, Martínez-Bastida J J. Environmental factors affecting diffuse nitrate pollution in the major aquifers of central Spain: Groundwater vulnerability vs. groundwater pollution[J]. *Environ Earth Sci*, 2015, 73(12): 8271–8286.
- [23] Chen J Y, Taniguchi M, Liu G Q, et al. Nitrate pollution of groundwater in the Yellow River delta, China[J]. *Hydrogeology Journal*, 2007, 15(8): 1605–1614.
- [24] Liu C Q, Li S L, Lang Y C, et al. Using $\delta^{15}\text{N}$ - and $\delta^{18}\text{O}$ -values to identify nitrate sources in karst groundwater, Guiyang, Southwest China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(22): 6928–6933.
- [25] 王欣宝, 谷明旭, 王新友. 石家庄市城区地下水硬度升高机理分析[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(35): 13709–13711.
- WANG Xin-bao, GU Ming-xu, WANG Xin-you. Mechanism of increasing groundwater hardness in urban district of Shijiazhuang[J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2013, 41(35): 13709–13711.