

Study on Nitrate Pollution in Groundwater and Interannual Change Regulation in Tianjin*

Mingyue Li, Xiaojuan Lian, Jinghua Zhu, Xianbiao Gao

Tianjin Institute of Agriculture Resources and Environment Sciences, Tianjin
Email: limingyuetj@163.com

Received: Jul. 3rd, 2013; revised: Jul. 17th, 2013; accepted: Jul. 25th, 2013

Copyright © 2013 Mingyue Li et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Nitrate content is an important index to evaluate the quality of groundwater which affects human health directly. As to evaluate the nitrate contamination of groundwater in Tianjin, an eight-year, large-scale investigation and water-sampling analysis on nitrate concentration in Tianjin groundwater was performed from 2005 to 2008. At the same time, the nitrate pollution status and interannual change regulation were studied. The results showed that the average concentration of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ in groundwater was 6.82 mg/L, and about 14.98% samples exceeded the criterion of WHO drinking water quality, 10.84% samples exceeded the criterion of national drinking water quality. The interannual change of annual average concentration of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ has showed a trend which decreased firstly and then increased. The annual average concentration of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ has decreased from 11.88 mg/L in 2005 to 3.59 mg/L in 2007, and then increased to 7.52 mg/L in 2012 gradually. The over standard rate of 10 mg/L, 20 mg/L of different monitoring period and average concentration of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ of corresponding period were significantly positive correlated. The average concentration of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ was increased by 1 mg/L, the over standard rate of 10 mg/L, 20 mg/L was increased by 1.9% and 1.67% respectively.

Keywords: Tianjin; Groundwater; $\text{NO}_3^- - \text{N}$; Change Regulation; Pollution

天津市地下水硝酸盐污染现状与年际变化规律研究*

李明悦, 廉晓娟, 朱静华, 高贤彪

天津市农业资源与环境研究所, 天津
Email: limingyuetj@163.com

收稿日期: 2013年7月3日; 修回日期: 2013年7月17日; 录用日期: 2013年7月25日

摘要: 硝酸盐含量是衡量地下水水质的重要指标, 直接关系到人类的健康。为了摸清天津市地下水硝酸盐污染现状, 2005~2008年连续8年对天津市地下水进行了取样调查及硝酸盐含量监测, 对地下水硝酸盐污染现状及年际变化规律进行了分析研究。结果表明, 天津市地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量总体较低, 平均值为6.82 mg/L, 其中约14.98%的地下水样超过WHO饮用水标准, 约10.84%的地下水样超过我国地下水质量标准。地下水硝酸盐含量年际之间变化较大, 总体表现为先降低后增加后又趋于平缓的趋势, 由2005年的11.88 mg/L降至2007年的3.59 mg/L, 而后逐渐升高至2012年的7.52 mg/L。不同监测时期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 10 mg/L、20 mg/L超标率与相应时期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量均呈极显著正相关。地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量每升高1 mg/L, 10 mg/L、20 mg/L超标率分别提高1.90和1.67个百分点。

关键词: 天津市; 地下水; 硝酸盐; 变化规律; 污染

*资助信息: 农业部农业环境生态保护项目“华北地区大中城市郊区农业生产区域地下水硝酸盐监测与评价”(2110402-201258); 中加合作(IPNI)项目“天津农业持续发展中的菜田土壤养分管理及蔬菜合理施肥技术研究”(Tianjin-2012)。

1. 引言

地下水是我国经济和社会发展以及人民生活所必须的、不可替代的重要资源。我国对 21 个省市和 27 个主要城市的统计表明,有 1/2 以上的城市以地下水为主要水源^[1]。硝酸盐是引起水体富营养化和影响饮用水水质的重要水体污染指标之一,由于人口增长和粮食需求的增加,水体硝酸盐污染已成为全球范围内日益严重的问题^[2,3]。研究表明,硝酸盐是进入地下水中最频繁的污染物质^[4],硝酸盐污染成为地下水污染的主要类型之一^[5-8]。饮用水中的硝酸盐会导致“兰婴”综合症和胃癌、结直肠癌、淋巴瘤等癌症发病率升高^[9]。我国许多地区也在不同程度上受到了硝态氮的污染,尤其是农村地区硝态氮污染非常普遍,且有日益严重的趋势^[10-13]。赵同科等^[14]2005 年对环渤海七省(市)(包括天津市)地下水硝酸盐含量进行了调查,但是仅对天津市总体情况进行了概述,并不能反映近年来天津市地下水硝酸盐的变化情况。本研究于 2005~2012 年连续 8 年对天津市地下水硝酸盐含量进行了监测,对其整体情况及变化规律进行了分析,为进行硝酸盐污染治理及改善本市地下水环境、保障饮用水安全提供参考。

2. 材料与方法

2.1. 研究区概况

天津市地处华北平原东北部,东临渤海,北枕燕山,位于北纬 38°33'~40°15',东经 116°42'~118°03'之间,南北长 189 公里,东西宽 117 公里,面积 11946.88 平方公里,2012 年天津常住人口总量达到 1413.15 万,城镇化率达 81.55%。天津市主要受季风环流的支配,属暖温带半湿润季风性气候。天津的年平均气温约为 14℃,年平均降水量 600 毫米左右。

2.2. 样品采集与分析

2005 年至 2012 年分别于每年雨季前(五月份)和雨季后(十月份)(其中 2005 年作为研究的预备启动阶段,仅在雨季前采集一次地下水)在天津市(市内六区除外)进行地下水取样分析,共采集水样 1929 个,其中雨季前 1004 个,雨季后 925 个。地下水采样点选点主要依据代表性、可控性、经济性及可行性原则,采样点代表区域面积大于 50 hm²。

灌溉井中水样的采集,在充分抽汲后进行,采样深度在地下水水面 0.5 m 以下,以保证水样能代表地下水水质。封闭的生产井在抽水时从泵房出水管放水阀处采样,采样前将抽水管中存水放净。对于压水井、户用电井、自来水在充分放水后,在出水口处直接采集。采样容器采用塑料瓶,采样前用蒸馏水清洗,采样时在采样点上用塑料瓶装取水样 500 mL 左右,并在每个样品中加入 1:1 的盐酸 4 mL,以保证水质不受微生物影响,所有样品均带回实验室进行分析测定。地下水硝酸盐含量的测定采用紫外分光光度计法。

2.3. 数据处理

采用 Excel 软件处理试验数据及作图,SPSS 软件进行统计分析。

3. 结果与分析

3.1. 天津市地下水硝酸盐总体特征

2005 年至 2012 年天津市地下水 NO₃-N 含量的监测数据(表 1)表明,天津市地下水 NO₃-N 含量变化范围为痕量~153.19 mg/L,平均值为 6.82 mg/L,其中约 14.98%的地下水样超过世界卫生组织(WHO)饮用水标准(10 mg/L),约 10.84%的地下水样超过我国生活饮用水卫生标准(20 mg/L)。根据我国地下水质量标准(GB/T 14848-1993),以水中 NO₃-N 含量衡量,天津市地下水水质达标率为 89.16%,其中 I 类、II 类、III 类、IV 类、V 类水(图 1)分别为 79.05%、2.33%、7.78%、2.75%、8.09%。说明目前天津市地下水整体质量良好。但同时也应注意,7.78%的 III 类水潜在污染风险较大,应及时采取措施调控,避免这部分水向 IV 类水转化,造成水质恶化。

对 2005 年至 2012 年雨季前后地下水样 NO₃-N 含量分析可知,雨季前为 7.44 mg/L,雨季后为 6.14

Table 1. The general characteristics of the NO₃-N concentration of groundwater in Tianjin

表 1. 天津市地下水 NO₃-N 含量总体特征

监测时期	最小值 (mg/L)	最大值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	标准差	变异系数 C·V(%)	10mg/L 超标率 (%)	20mg/L 超标率 (%)	样本数
雨前	痕量	153.19	7.44	16.76	265	15.94	11.85	1004
雨后	痕量	118.6	6.14	19.7	273	13.95	9.73	925
综合	痕量	153.19	6.82	18.36	269	14.98	10.83	1929

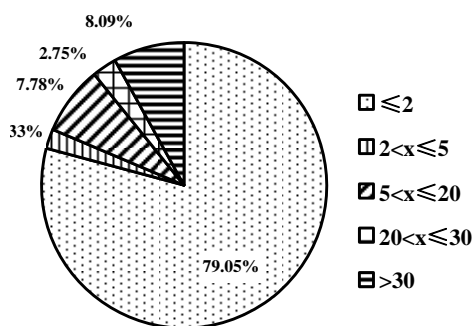


Figure 1. The distribution ratio of five kinds of groundwater
图 1. 天津市地下水五类水体分布比例

mg/L, 雨季后略低于雨季前, 同时雨季后地下水样 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 最大值都低于雨季前; 雨季前后地下水样 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的合格率分别为 88.14% 和 90.28%, 相差不大。

3.2. 天津市地下水硝酸盐年际动态变化

从 2005 至 2012 年天津市地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 年平均含量变化结果看(图 2), 总体趋势为先降低后增加后又趋于平缓。2005 年至 2007 年地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 年平均含量逐年降低, 且下降幅度较大, 由 2005 年的 11.88 mg/L 降至 2007 年的 3.59 mg/L, 而后至 2012 年又开始增加, 其中 2008 年至 2010 年维持在 6.54~6.71 mg/L 之间, 2012 年增加到 7.52 mg/L。2005 年、2006 年均值分别 11.88 mg/L、9.13 mg/L, 略高于其他年份, 分析其原因, 一是部分采样点较为集中于蔬菜区的浅井, 二是当年蓟县、宝坻两个地区还未完全覆盖自来水管网, 居民饮用水多为一家一户的浅层井, 采集的居民饮用水水样 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量较高。2007 年年均值为 3.59 mg/L, 于其他年份相比相对较低, 原因主要是当年增加了滨海新区农村居民饮用水样点的采集数量, 由于天津市特殊的地质结构, 这些地区农村饮用水水井的深度一般在 300~500 米之间或者更深, 水体 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量都很低, 因此造成了 2007 年天津市水体 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量总体平均值的下降。

从 2005 到 2012 年各年地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量变异系数变化可知, 地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 年平均含量较高年份, 地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量变异系数较低, 反之亦然。对 2005 到 2012 年地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 年均含量与其年变异系数进行相关性分析(图 3)可知, 二者存在显著负相关关系($R^2 = 0.91$), 说明天津市地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 年均含量较高的年份各地下水样本含量变异性较低, 由此

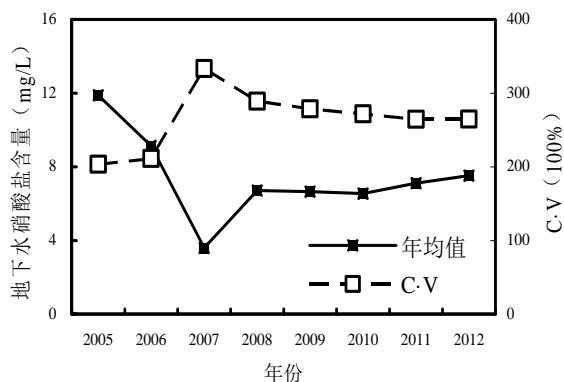


Figure 2. Interannual change of the $\text{NO}_3^- - \text{N}$ concentration of groundwater
图 2. 天津市地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量年际变化

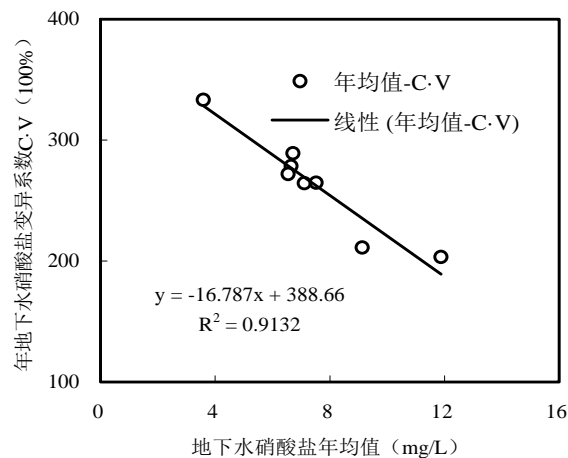


Figure 3. The correlation between the annual concentration of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and C.V.
图 3 地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 年均含量与 C.V 相关性

表明各监测年份天津市多数样本地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量存在普遍较高的特征, 而年均含量较低的年份地下水样本含量变异性反而较高, 各样本各批地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量差别较大。

3.3. 不同监测时期地下水硝酸盐变化

从 2005 到 2012 年不同监测时期结果看(见图 4), 2005 年雨季前到 2007 年雨季后的 5 次监测时期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量急剧降低, 由 2005 年雨季前的 11.88 mg/L 降至 2007 年的 3.25 mg/L, 2008 年至 2012 年又增加至 2006 年水平。2008 年开始, 各监测年份雨季前后地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量的变化趋势略有不同, 2008 年至 2012 年雨季前地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量平稳中逐渐降低, 由 2008 年雨季前的 7.79 mg/L 降至 2012 年的 7.43 mg/L; 而 2008 年至 2012 年雨季

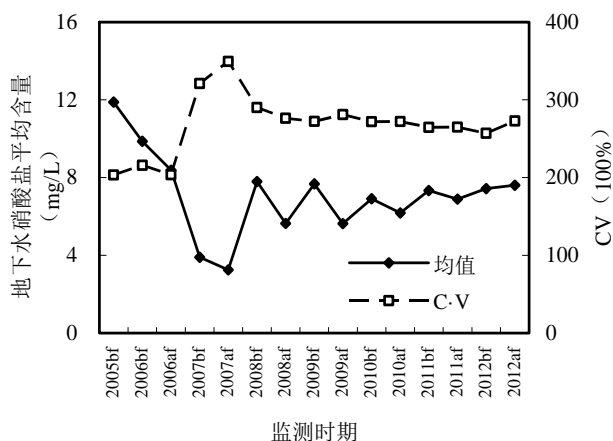


Figure 4. Change of average concentration of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ of different monitoring period
图 4. 各监测期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量变化

后地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量平稳中逐渐增加, 由 2008 年雨季后的 5.64 mg/L 增至 2012 年的 7.60 mg/L。除 2007 年雨季前后 2 次监测外, 各监测时期变异系数变化较为平稳, 2007 年雨季前后变异系数超过 300%, 其他监测时期变异系数均在 200% 至 300% 之间。

3.4. 不同监测时期地下水硝酸盐含量与超标率的关系

从 2005 到 2012 年不同监测时期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 10 mg/L、20 mg/L 超标率变化看(见图 5), 15 次监测地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量 10 mg/L 超标率范围在 8.09%~23.88%, 20 mg/L 超标率范围在 5.15%~20.9%。2005 到 2012 年不同监测时期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量变异系数为 30.06%, 2005 到 2012 年不同监测时期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量 10 mg/L 超标率和 20 mg/L 超标率变异系数分别为 27.73% 和 33.58%, 由此可知 15 次监测水样的 20 mg/L 超标率变异性高于 10 mg/L 超标率变异性, 各批地下水水样 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 大于 20 mg/L 高含量的水样出现频率差异性要远大于各批地下水水样 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 大于 10 mg/L 含量的水样出现频率差异性。对 2005 到 2012 年不同监测时期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 10 mg/L、20 mg/L 超标率与相应时期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量相关性分析(图 6)可知, 2005 到 2012 年不同监测时期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量与 10 mg/L、20 mg/L 超标率均为极显著正相关。地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量每升高 1 mg/L, 10 mg/L、20 mg/L 超标率分别提高 1.90 和 1.67 个百分点。

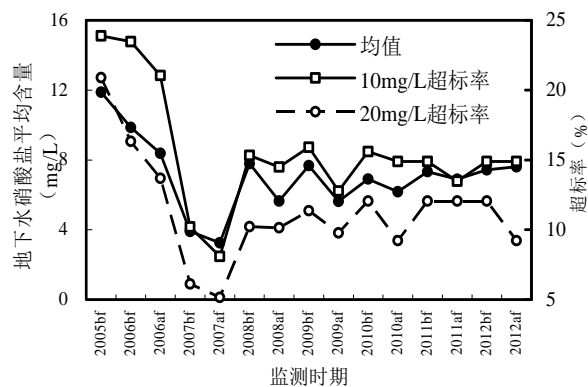


Figure 5. Changes of the average concentration of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and over standard ratio of different monitoring period
图 5. 不同监测时期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量与超标率变化

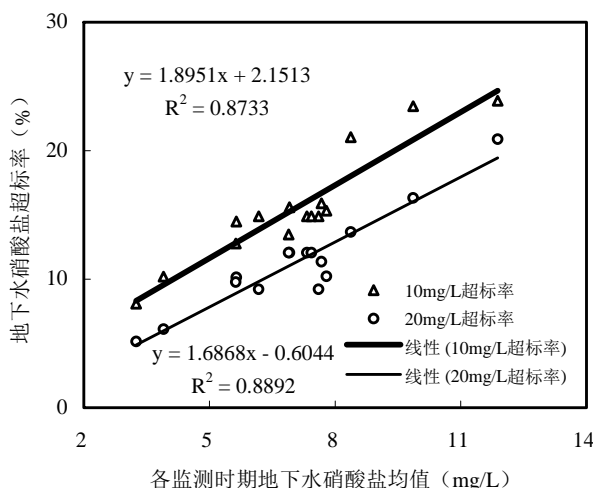


Figure 6. The correlation between the average concentration of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and over standard ratio of different monitoring period
图 6. 不同监测时期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量与超标率相关性

4. 结论

1) 总体上, 天津市地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量不高, 含量~153.19mg/L, 平均含量为 6.82 mg/L, 按照我国地下水质量标准(GB/T 14848-1993), 约 10.84% 的地下水硝酸盐超标, 若按照世界卫生组织(WHO)饮用水标准, 则超标率为 14.98%。天津市地下水主要以 I 类、II 类水质为主, 约占 89.16%, 说明目前天津市地下水整体质量良好。

2) 天津市地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 年平均含量变化较大, 总体趋势表现为先降低后增加后又趋于平缓。2005 年至 2007 年地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 年平均含量下降幅度较大, 由 2005 年的 11.88 mg/L 降至 2007 年的 3.59 mg/L, 而后逐渐升高至 2012 年的 7.52 mg/L。

3) 不同监测时期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量不同, 总体表现出雨季后低于雨季前。这可能与降雨对地下水的稀释有关。

4) 不同监测时期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量与 10 mg/L、20 mg/L 超标率均为极显著正相关。地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均含量每升高 1 mg/L, 10 mg/L、20 mg/L 超标率分别提高 1.90 和 1.67 个百分点。

参考文献 (References)

- [1] 徐芳香, 陆雍森. 我国地下水硝酸盐污染防治及水源保护区划分[J]. 污染防治技术, 1999, 12(1): 20-23.
- [2] I. S. Babiker, A. A. Mohamed, et al. Assessment of groundwater contamination by nitrate leaching from intensive vegetable cultivation using geographical information system. *Environment International*, 2004, 29: 1009-1017.
- [3] M. H. Almasri, J. J. Kaluarachchi. Implication of on-ground nitrogen loading and soil transformations on ground water quality management. *Journal of American Water Resources Association*, 2004, 40(1): 165-168.
- [4] R. F. Spalding, M. E. Exner. Occurrence of nitrate in groundwater—A review. *Journal of Environmental Quality*, 1993, 22: 392-402.
- [5] D. J. Rass, J. T. Rithie and W. R. Peterson. Nitrogen management impacts on yield and nitrate leaching in inbred and maize systems. *Journal of Environmental Quality*, 1999, 28: 1365-1371.
- [6] M. A. Townsend, D. P. Young. Assessment of nitrate-nitrogen distribution in Kansas groundwater, 1990-1998. *Natural Resources Research*, 2009, 9(2): 125-134.
- [7] 刘光栋, 吴文良. 高产农田土壤硝态氮淋失与地下水污染动态研究[J]. 中国生态农业学报, 2003, 11(1): 91-93.
- [8] 袁丽金, 巨晓棠, 张丽娟等. 设施蔬菜土壤剖面氮磷钾积累对地下水的影响[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(1): 14-19.
- [9] G. Gulis, M. Czompolyova and J. R. Cerhan. An ecologic study of nitrate in municipal drinking water and cancer incidence in Trnava District, Slovakia. *Environmental Research Section A*, 2002, 88(3): 182-187.
- [10] 张维理, 田哲旭, 张宁等. 我国北方农用氮肥造成地下水硝态氮污染的调查[J]. 植物营养与肥料学报, 1995, 1(2): 80-87.
- [11] 吕殿青, 同延安, 孙本华等. 氮肥施用对环境污染影响的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 1998, 4(1): 8-15.
- [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): 405-413.
- [13] 刘本先, 王晓倩, 梁成武等. 潍坊市农村饮用水工程卫生现状调查[J]. 职业与健康, 2009, 25(17): 1868-1869.
- [14] 赵同科, 张成军, 杜连凤等. 环渤海七省(市)地下水硝酸盐含量调查[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 779-783.