

# 密云水库流域地下水硝态氮的分布及其影响因素\*

王庆锁<sup>†</sup> 孙东宝 郝卫平 顾颖 李玉中 梅旭荣 张燕卿

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所,农业部旱作节水农业重点开放实验室,北京 100081)

**摘要** 2008 年 11 月至 12 月,采集了密云水库流域 305 个井的地下水样品,分析了其硝态氮含量。结果表明,密云水库流域地下水的硝态氮含量的平均值、超标率( $10 \text{ mg L}^{-1} \leq \text{NO}_3^- \text{-N} < 20 \text{ mg L}^{-1}$ )和严重超标率( $\text{NO}_3^- \text{-N} \geq 20 \text{ mg L}^{-1}$ )分别为  $6.81 \text{ mg L}^{-1}$ 、13.77% 和 2.30%。其中村庄和菜地的地下水硝酸盐污染最为严重,35 个村庄井和 13 个菜地井的地下水硝态氮含量的平均值分别为  $9.52 \text{ mg L}^{-1}$  和  $9.55 \text{ mg L}^{-1}$ ,已接近 WHO 饮用水硝态氮含量  $10 \text{ mg L}^{-1}$  的限定标准,超标率分别为 20% 和 15.38%,严重超标率分别为 8.57% 和 7.69%。219 个粮田井的硝态氮水平位居中间,其硝态氮含量的平均值、超标率和严重超标率分别为  $6.59 \text{ mg L}^{-1}$ 、14.61% 和 1.37%。10 个林地井的地下水硝态氮含量是最低的,其平均值为  $2.66 \text{ mg L}^{-1}$ ,无超标现象。潮河流域农田地下水的硝酸盐污染比白河流域严重。潮河流域农田(124 个井)的地下水硝态氮含量的平均值、超标率和严重超标率分别为  $8.42 \text{ mg L}^{-1}$ 、21.77% 和 3.23%,而白河流域(122 个井)则分别为  $5.03 \text{ mg L}^{-1}$ 、6.56% 和 0,即无严重超标现象。密云水库流域农田地下水的硝态氮含量呈现出上游低而下游高的趋势。玉米田地下水硝态氮含量在接近河道的地方有所降低,与地下水水位呈负相关,与化肥氮的施用量呈正相关,当地下水位小于 7m 时或当一年的化肥氮的施用量超过  $200 \text{ kg hm}^{-2}$ ,存在地下水硝态氮含量超标的潜在危险。

**关键词** 硝态氮;地下水;密云水库流域

**中图分类号** X523 **文献标识码** A

地下水硝酸盐污染主要来自化肥、家畜粪便、生活和工业污水等。关于化肥引起的地下水硝酸盐污染,早在 20 世纪 60 年代就在世界上发达国家的集约化农业区被发现,如美国的 California<sup>[1-3]</sup> 和 Illinois<sup>[4-5]</sup>、德国的 Moselle 谷地<sup>[6]</sup>、加拿大的 Guelph<sup>[7]</sup>、以色列的东部沿海区<sup>[8]</sup>等。20 世纪 70 年代和 80 年代,地下水硝态氮超标现象更加广泛,如印度的 Punjab<sup>[9]</sup>、英国东部<sup>[10]</sup>、西班牙巴塞罗那沿海区<sup>[11]</sup>、美国北卡州<sup>[12]</sup>、丹麦<sup>[13]</sup>等。针对日益严重的地下水硝酸盐污染问题,欧美国家于 20 世纪 80 年代开展了地下水硝态氮污染调查和控制对策等方面的系统研究。经过连续近 20a 年的化肥用量的大幅度减少,西欧曾一度十分严重的地下水硝酸盐污染已得到明显缓解<sup>[14]</sup>。

我国在 20 世纪 80 年代已有饮用地下水硝酸盐污染的文献报道<sup>[15-18]</sup>。自 20 世纪 90 年代起,

开始对化肥造成的地下水硝酸盐污染进行调查。张维理等<sup>[19]</sup>对我国北方地下水(包括农田灌溉井水)的研究表明,1/2 以上的调查井的硝酸盐含量超标,70% 的蔬菜地的井水硝酸盐含量超标。北京市平原区蔬菜地的地下水硝态氮含量超标率高达 36%<sup>[20]</sup>,令人担忧的是深层地下水也出现了硝态氮含量超标的现象<sup>[20-21]</sup>。赵同科等<sup>[22]</sup>调查表明,我国北方地区粮田的地下水硝酸盐超标率接近 35%,明显高于张维理等<sup>[19]</sup>的粮田地下水硝酸盐超标率 11% 的调查结果,这说明我国北方地区地下水硝酸盐污染在日益加重。

密云水库是北京市目前最重要的地表饮用水源。王庆锁等<sup>[23]</sup>综合归纳以往的研究文献发现,密云水库的总氮浓度偏高。自 1980 年至 2002 年,密云水库水体总氮浓度年际变动于  $0.67 \sim 1.28 \text{ mg}$

\* 国家科技支撑计划项目“沿湖地区农业面源污染阻控关键技术研究”(课题编号:2007BAD87B01)、北京市科技计划项目(编号: D0705045040391)和国家科技重大专项“华北村镇地下饮用水安全保障技术研究与示范”(课题编号:2008ZX07425)共同资助

<sup>†</sup> 通讯作者, E-mail: wang-qingsuo@ieda.org.cn

作者简介:王庆锁(1964—),博士,研究员,主要从事生态学和旱地农业研究。Tel:010-82109756; Fax:010-82109560

收稿日期:2009-11-18;收到修改稿日期:2010-02-02

$\text{L}^{-1}$ 之间,并随年代而增加,1996年以后几乎均高于 $1.0 \text{ mg L}^{-1}$ 。于一雷、王庆锁<sup>[24]</sup>监测表明,2006年密云水库的总氮和硝态氮含量全年几乎都低于主要河流(如潮河、白河和清水河)入库河段的河水,这说明密云水库的氮负荷主要来自其上游地区。根据近5a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。开展密云水库流域的地下水硝态氮的研究,探明全流域的地下水硝态氮的污染现状、空间分布格局及其影响因素,可为密云水库氮污染的治理提供科学依据。

## 1 研究方法

### 1.1 研究区域

密云水库流域坐落于燕山山脉,位于北纬 $40^{\circ}19' \sim 41^{\circ}31'$ 和东经 $115^{\circ}25' \sim 117^{\circ}33'$ 之间,包括北京市的密云县、怀柔区和延庆县,河北省的赤城县、沽源县、丰宁县、滦平县、兴隆县、承德县等。密云水库流域由东部的潮河和西部的白河两大水系组成,潮河的主要支流为清水河、安达木河、安纯沟和哈塘川等,白河的主要支流为白马关河、汤河、琉璃河、天河、菜食河、黑河和红河等。密云水库流域总面积为 $15\,788 \text{ km}^2$ ,其中潮河和白河流域面积分别为 $6\,716 \text{ km}^2$ 和 $9\,072 \text{ km}^2$ 。

密云水库流域属于山区,以自然植被为主,森林覆盖率 $30\% \sim 60\%$ 。耕地分布局限于河谷、缓坡和高平地,大约占国土面积的 $5\%$ 。区域经济以农业为主,农业以种植业为主,作物以玉米为主,玉米种植面积占耕地总面积的 $55\% \sim 85\%$ 。绝大部分地区种植一季作物,有少量的耕地种植冬小麦和夏玉米两季作物,蔬菜一年种植2茬。

### 1.2 样品采集与分析

地下水采集时间为2008年11月至12月,采样点用GPS系统定位,采集对象为井水(包括机井、大口井、手压机井等),采样的土地类型包括村庄、蔬菜地、粮田、果园、森林、人工林等,共采集到305个井的地下水样品。记录地下水用途(如饮用或灌溉)、作物种类、周围地形、水深等。采样点分布状况见表1和图1。

样品采集后带回实验室,放入冰柜冷冻。样品测定时,先解冻。测定硝态氮的仪器为LACHAT公司的QuikChem流动注射分析仪采用的检测方法为QuikChem12-107-04-1B,该方法适用的硝态氮检测范围为 $0.025 \sim 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,检测限为 $0.005 \text{ mg L}^{-1}$ 。当检测的样品的硝态氮含量超过 $20 \text{ mg L}^{-1}$ ,要对样品进行稀释,然后再测定。

### 1.3 肥料施用情况调查

调查时间为2007年7月和2008年8月、11月、12月,被调查对象是当地的农民,调查内容为不同作物(包括蔬菜、粮食作物)施用的肥料种类(包括厩肥、二铵、尿素、碳酸氢铵、复合肥等)及其施用量。

### 1.4 化肥纯氮的计算

尿素、二铵、碳酸氢铵和复合肥的纯氮的折算系数分别为 $46\%$ 、 $18\%$ 、 $17\%$ 和 $10\%$ 。

### 1.5 地下水硝态氮污染评价标准

本研究在刘宏斌等<sup>[21]</sup>确立的地下水硝态氮污染评价标准的基础上,进行了修改,依据硝态氮含量将地下水质量分为6个等级: $0 \sim 2.5 \text{ mg L}^{-1}$ 为优质; $2.5 \sim 5.0 \text{ mg L}^{-1}$ 为良好; $5.0 \sim 7.5 \text{ mg L}^{-1}$ 为一般; $7.5 \sim 10.0 \text{ mg L}^{-1}$ 为达标,但已处于警戒状态; $10 \sim 20 \text{ mg L}^{-1}$ 为超标,即超过世界卫生组织(WTO)规定的饮用水硝态氮含量小于 $10 \text{ mg L}^{-1}$ 的限定标准; $\geq 20 \text{ mg L}^{-1}$ 为严重超标,即超过世界卫生组织(WTO)规定的饮用水硝态氮含量限定标准2倍以上。

## 2 结果与分析

### 2.1 密云水库流域地下水硝酸盐污染总体情况

从调查结果来看(表1和图1),密云水库流域地下水的硝态氮( $\text{NO}_3^- \text{-N}$ )含量的平均值为 $6.81 \text{ mg L}^{-1}$ ,还是属于比较低的。但不同地点地下水的硝态氮含量的差异很大,变动于 $0 \sim 50 \text{ mg L}^{-1}$ 之间,变异系数高达 $84.43\%$ 。在采集到的305个井的地下水样品中,有42个井的地下水硝态氮含量超标( $10 \text{ mg L}^{-1} \leq \text{NO}_3^- \text{-N} < 20 \text{ mg L}^{-1}$ ),超标率占总样品数的 $13.77\%$ ;有7个井出现严重超标( $\text{NO}_3^- \text{-N} \geq 20 \text{ mg L}^{-1}$ ),严重超标率占总样品数的 $2.30\%$ 。

表 1 密云水库流域地下水硝态氮含量

Table 1 Nitrate nitrogen concentrations in groundwaters within the Miyun Reservoir Watershed

土地类型 Land type	采样井 Well (个)	均值 Mean (mg L <sup>-1</sup> )	最小值 Min. (mg L <sup>-1</sup> )	最大值 Max. (mg L <sup>-1</sup> )	硝态氮含量频率分布 Frequency of NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N concentration (%)					
					<2.5 mg L <sup>-1</sup>	2.5~5.0 mg L <sup>-1</sup>	5.0~7.5 mg L <sup>-1</sup>	7.5~10.0 mg L <sup>-1</sup>	10.0~20.0 mg L <sup>-1</sup>	≥20.0 mg L <sup>-1</sup>
村庄 Village	35	9.52	0.17	50.00	11.43	37.14	17.14	5.71	20.00	8.57
菜地 Vegetable	13	9.55	2.92	36.20	0	7.69	46.15	23.08	15.38	7.69
粮田 Crop	219	6.59	0	29.00	9.13	34.70	27.40	12.79	14.61	1.37
果园 Fruit	14	6.44	3.45	13.40	0	28.57	50.00	14.29	7.14	0
林地 Woodland	10	2.66	0.12	8.31	60.00	30.00	0	10.00	0	0
其他 Others	14	4.32	0.27	9.88	28.57	35.71	21.43	14.29	0	0
总计 Total	305	6.81	0	50.00	11.15	33.44	26.89	12.46	13.77	2.30

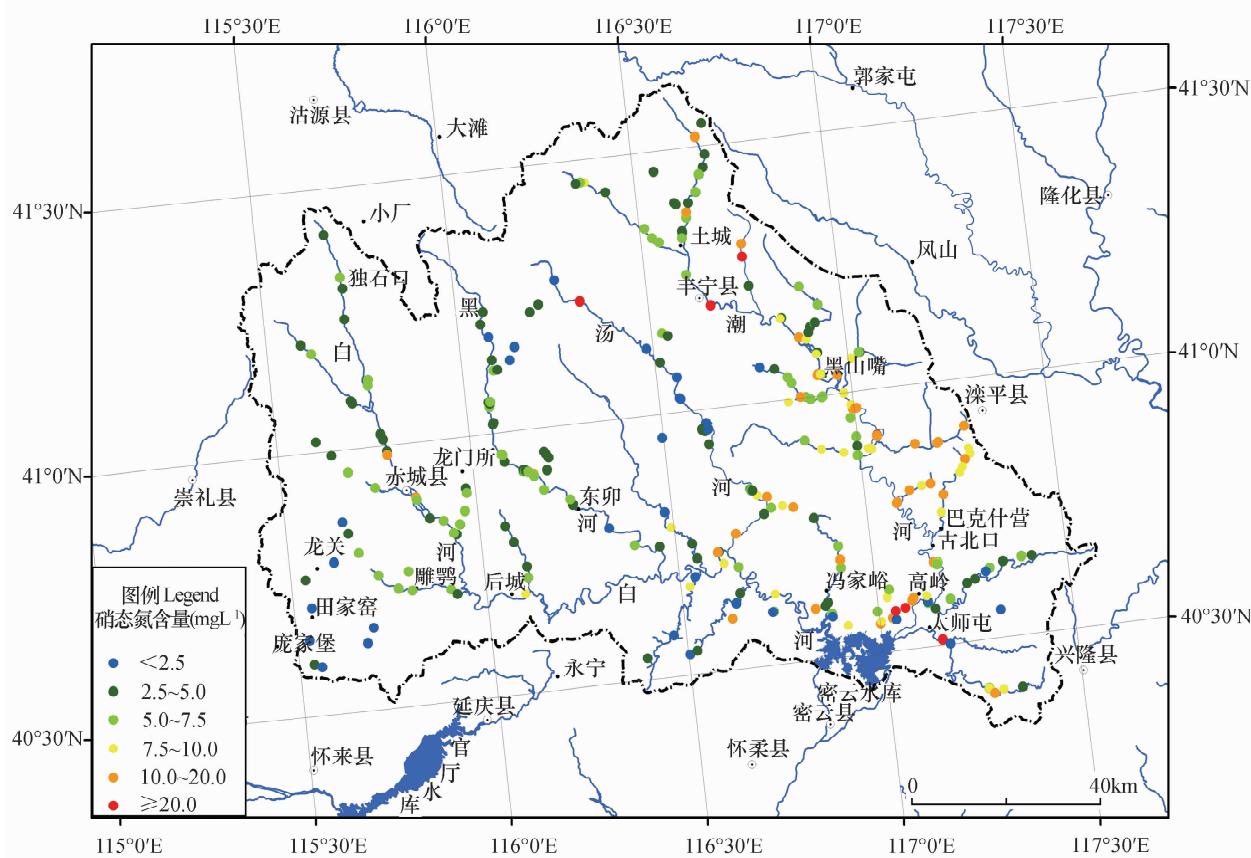


图 1 密云水库流域地下水的采样点及硝态氮含量分布

Fig 1 Distribution of sampling sites and groundwater NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N concentrations in the Miyun Reservoir Watershed

村庄地下水的硝酸盐污染最为严重。在采集到的35个村庄井的地下水中,其硝态氮含量的平均值为 $9.52 \text{ mg L}^{-1}$ ,已接近WHO饮用水硝态氮含量 $10 \text{ mg L}^{-1}$ 的限定标准。有7个井的地下水硝态氮含量超标,超标率占村庄地下水样品数的20%;有3个井的地下水硝态氮含量出现严重超标,严重超标率占村庄地下水样品数的8.57%。村庄地下水硝态氮含量的超标率和严重超标率是所有土地利用类型中最高的。本研究区域地下水的硝态氮含量的最高值 $50 \text{ mg L}^{-1}$ 也发现于村庄饮用水,地点是河北省丰宁县邓栅子(属于林区)。村庄地下水硝态氮的富集与庭院蔬菜种植而大量施用化肥或有机肥(如丰宁县邓栅子、怀柔区西帽湾)和牲畜粪便堆放(如丰宁县小坝子)等造成的硝态氮渗漏有关。

菜地地下水的硝酸盐污染位居第二。在采集到的13个菜地井的地下水中,其硝态氮含量平均值为 $9.55 \text{ mg L}^{-1}$ ,与村庄地下水几乎相同。有2个井的地下水硝态氮含量超标,超标率占菜地地下水样品数的15.38%;有1个井的地下水硝态氮含量出现严重超标,严重超标率占菜地地下水样品数的7.69%。密云水库流域地下水的硝态氮含量的次高值 $36.2 \text{ mg L}^{-1}$ 出现在丰宁县的城南菜地。需要说明的是,密云水库流域的菜地面积很少,老菜地(10a以上)主要集中在赤城县城的东关、丰宁县城的城南、怀柔区的大河东村,以及村庄附近的小块菜地,其他地方的为近两年新发展起来的。菜地的地下水硝态氮含量超标的3个井都出现于老菜地,新发展的菜地的地下水硝态氮含量没有出现超标现象。

粮田(包括玉米、大豆、冬小麦、谷子等)地下水的硝酸盐污染程度位居第三。在采集到的219个粮田井的地下水中,其硝态氮含量的平均值为 $6.59 \text{ mg L}^{-1}$ 。有32个粮田井的地下水硝态氮含量超标,超标率占粮田地下水样品数的14.61%;有3个粮田井的地下水硝态氮含量出现严重超标,严重超标率占粮田地下水样品数的1.37%。粮田地下水的硝态氮含量超标现象只出现于灌溉地,严重超标的出现在密云县境内,即栗榛寨( $29 \text{ mg L}^{-1}$ )和芹菜岭( $27.1 \text{ mg L}^{-1}$ )。

密云水库上游地区的果园面积也比较少,种植规模也小。在采集到的14个果园井的地下水中,其硝态氮含量的平均值为 $6.44 \text{ mg L}^{-1}$ 。仅有1个果园井的地下水硝态氮含量超标,但没有出现严重超标,超标率占果园地下水样品数的7.14%。

林地(包括森林和人工林)10个井的地下水硝态氮含量是最低的,其平均值和最高值分别为 $2.66 \text{ mg L}^{-1}$ 和 $8.31 \text{ mg L}^{-1}$ ,未发现硝态氮含量超标现象,这说明林地的地下水基本上没有受到硝酸盐的污染。

## 2.2 密云水库流域农田地下水硝酸盐分布特征

**2.2.1 不同流域的比较** 对农田(包括粮田、菜地、果园)地下水而言,潮河流域的硝酸盐污染比白河流域严重。潮河流域农田地下水硝态氮含量的平均值和超标率分别为 $8.42 \text{ mg L}^{-1}$ 和21.77%,而白河流域则分别为 $5.03 \text{ mg L}^{-1}$ 和6.56%。潮河流域农田地下水硝态氮含量还出现了严重超标现象(严重超标率为3.23%),而白河流域则没有出现(图1和表2)。潮河流域农田高的地下水硝态氮含量归于所在流域的比较高的人口密度、耕地比例、水浇地比例、化肥施用量和比较浅的地下水水位(表3)。关于地下水硝态氮含量与化肥施用量和地下水水位的关系将在后面讨论。

在潮河流域,潮河干流上游地区和安达木河流域的农田地下水硝态氮含量是很低的,其平均值小于 $5 \text{ mg L}^{-1}$ ;哈塘川、胡麻营沟、小坝子沟等小流域农田的地下水硝态氮含量也是比较低的,其平均值小于(或等于) $5.25 \text{ mg L}^{-1}$ 。农田地下水硝态氮含量的平均值接近 $10 \text{ mg L}^{-1}$ 的小流域包括火斗山沟和清水河,而大于 $10 \text{ mg L}^{-1}$ 的小流域有安纯沟、付家店沟、密云水库北部、潮河干流的下游。

在白河流域,红河、马营川、黑河等小流域的农田地下水硝态氮含量是很低的,其平均值小于 $5 \text{ mg L}^{-1}$ ;天河、琉璃河、菜食河、上堡和样田沟等小流域也是比较低的。白河干流农田的地下水含量是最高的,但也只有 $6.09 \text{ mg L}^{-1}$ 。白河流域农田的地下水硝态氮含量大于 $10 \text{ mg L}^{-1}$ 的地点有白河的赤城东关、黑河的碾子湾、汤河的大地和古石沟门、白马关河的下营等。

表 2 不同流域农田的地下水硝态氮含量<sup>1)</sup>Table 2 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N concentrations of groundwater in farmlands in different basins

流域 Basin	采样井 Well (个)	均值 Mean (mg L <sup>-1</sup> )	最小值 Min. (mg L <sup>-1</sup> )	最大值 Max. (mg L <sup>-1</sup> )	超标率	
					10 mg L <sup>-1</sup> ≤ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N < 20 mg L <sup>-1</sup> (%)	严重超标率 ≥ 20.0 mg L <sup>-1</sup> (%)
潮河干流上游 Upstream of Chaohe River	14	4.41	2.61	6.96		
安达木河 Andamu River	8	4.90	3.45	7.01		
哈塘川 Hatang stream	4	5.15	2.93	8.05		
胡麻营沟 Humaying stream	8	5.18	2.51	8.11		
小坝子沟 Xiaobazi stream	7	5.25	3.99	6.34		
兰营川 Lanying stream	10	6.91	2.37	11.60	10.00	
虎什哈沟 Hushiha stream	5	7.09	4.37	9.29		
清水河 Qingshuihe River	7	9.68	2.34	24.40	14.29	14.29
火斗山沟 Huodoushan stream	6	9.94	8.10	12.10	33.33	
潮河干流下游 Downstream of Chaohe River	33	10.50	2.92	36.20	36.36	3.03
水库北 Northern Miyun Reservoir	13	12.26	0.57	29.00	38.46	15.38
付家店沟 Fujiadian stream	3	12.83	8.77	17.20	66.67	
安纯沟 Anchungou stream	4	14.30	10.00	17.60	100.00	
潮河流域 Chaohe River	124	8.42	0.57	36.6	21.77	3.23
红河 Honghe stream	19	4.33	0	7.13		
马营川 Maying stream	9	4.48	3.48	5.64		
黑河 Heihe River	34	4.82	2.25	10.90	2.94	
天河-琉璃河 Tianhe - Liulihe stream	10	5.04	0.61	13.60	10.00	
上堡-样田沟 Shangpu-Yangtian stream	9	5.08	3.66	7.43		
汤河 Tanghe River	17	5.42	0.01	14.00	17.65	
白马关河 Baimaguanhe River	6	5.82	2.92	10.00	16.67	
白河干流沿岸 Mainstem of Baihe River	16	6.09	0.16	13.40	12.5	
白河 Baihe River	122	5.03	0	14.00	6.56	

1) 农田包括粮田、菜地和果园 Farmlands including lands for grain crop, vegetable and fruits.

表 3 白河和潮河流域的比较

Table 3 Comparison between Chaohe River and Baihe River basins

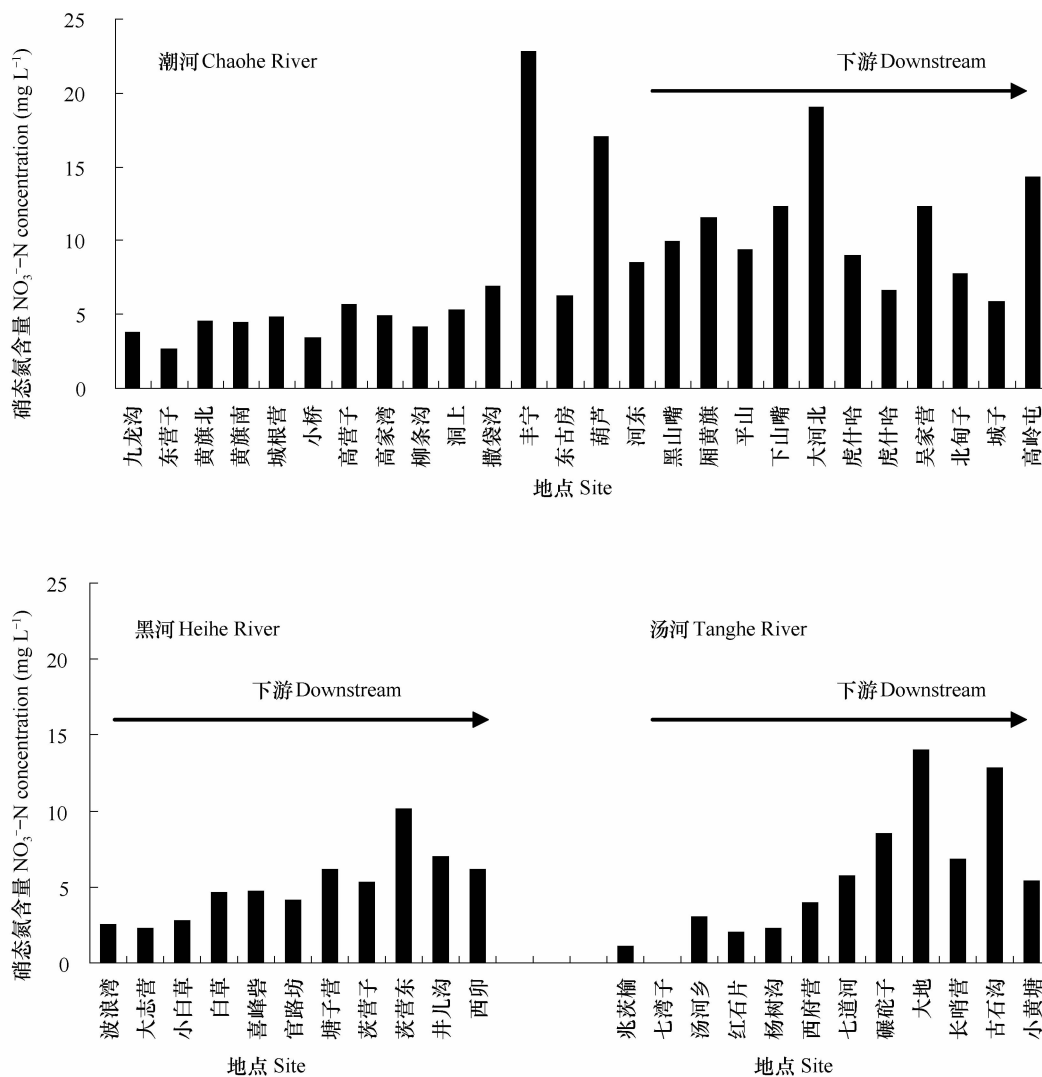
流域 Basin	人口密度 Population density (个 km <sup>-2</sup> )	耕地比例 Cropland (%)	水浇地/耕地比 Irrigation land / Cropland (%)	化肥氮施用量 Fertilizer-N application (kg hm <sup>-2</sup> )	地下水水位 Groundwater table (m)
潮河 Chaohe River	77.4	5.62	50.47	221.6	4.3
白河 Baihe River	47.2	4.56	37.13	202.8	4.7

**2.2.2 上游与下游的比较** 密云水库流域农田地下水的硝态氮含量分布特征为上游低而下游高(图2)。以潮河干流沿岸农田为例,丰宁县城以北区域地下水的硝态氮含量一般低于 5 mg L<sup>-1</sup>,下游区域则超过 5 mg L<sup>-1</sup>,甚至超过 10 mg L<sup>-1</sup>,其中丰宁城南菜地地下水的硝态氮含量高达 22.87 mg L<sup>-1</sup>。

在黑河和汤河(白河支流)沿岸农田,上游地下水硝态氮含量一般低于 2.5 mg L<sup>-1</sup>,下游一般都高

于 5 mg L<sup>-1</sup>,仅有个别的高于 10 mg L<sup>-1</sup>。

**2.2.3 河道距离** 在密云水库流域,河流沿岸农田地下水的硝态氮含量在接近河道的地方降低(表4)。河流沿岸的地下水与河水有着密切的水力联系,能承受河水的补给,尤其是在接近河道处,河水和地下水常常相互混合。由于河流沿岸农田的地下水硝态氮含量比附近的河水高,从而引起接近河道处农田地下水的硝态氮含量降低。



注:  $\text{NO}_3^-$ -N 含量为相同地点的平均值  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations are the averages of the same sites

图 2 密云水库流域主要河流沿岸农田地下水硝态氮含量上下游的变化

Fig. 2 Changes in  $\text{NO}_3^-$ -N concentration of groundwaters in farmlands along the major rivers

表 4 玉米田地下水硝态氮含量与距河道距离的关系

Table 4  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations of groundwaters in corn fields versus distance from the rivers

地点 Site	距河道距离 Distance from stream (m)	硝态氮含量 $\text{NO}_3^-$ -N ( $\text{mg L}^{-1}$ )	地点 Site	距河道距离 Distance from stream (m)	硝态氮含量 $\text{NO}_3^-$ -N ( $\text{mg L}^{-1}$ )
喜峰砬 Xifenzhai	464	5.44	七道河 Qidaohu	572	7.18
	371	4.67		468	4.12
	226	3.53		384	5.73
	50	3.37		50	2.88
	315	5.72		北甸子 Beidianzi	384
茨营子 Ciyingzi	122	5.26	310	9.15	
	40	4.9	115	6.84	
	10	4.48			

### 2.3 影响地下水硝态氮的主要因素

影响密云水库流域地下水的硝态氮含量的因素很多,如土地利用类型、作物种类、畜禽养殖、居民点、距河道的距离、地下水水位和化肥施用等,本文主要讨论地下水水位和化肥施用量对农田地下水硝态氮含量的影响。

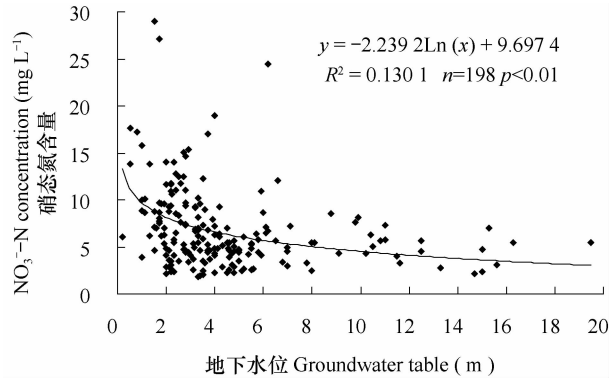


图3 玉米田地下水硝态氮含量与水位的关系

Fig. 3  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations versus groundwater table in corn fields

**2.3.1 地下水水位** 密云水库流域农田的地下水水位变动于 0.5 ~ 20m 之间,平均地下水水位为 4.5m,可见密云水库流域的地下水埋深比较浅。尽管不同深度地下水的硝态氮含量差异十分显著,但玉米田地下水的硝态氮含量与地下水水位呈负相关,即随着地下水水位的下降而降低(图3)。当地下水位小于 7m 时,玉米田地下水硝态氮含量有超标的潜在危险。

**2.3.2 化肥施用量** 根据调查,密云水库流域有不足 1/3 的耕地施用厩肥,上游地区施用比较广泛而下游地区比较少。厩肥多用于蔬菜、果园等。粮田的有机质含量比较低,属于低水平和中等水平,肥料施用以化肥为主。密云水库流域农田的化肥施用量还是比较高的。玉米作为主要作物,年平均化肥氮的施用量为  $214.3 \text{ kg hm}^{-2}$ ,其中水浇地玉米的年平均化肥氮的施用量为  $275.0 \text{ kg hm}^{-2}$ ,最高的施用量达到  $652.5 \text{ kg hm}^{-2}$ 。蔬菜(1年2茬)的化肥氮的施用量是最高的,年平均化肥氮的施用量为  $679.1 \text{ kg hm}^{-2}$ ,最高值达到  $1015 \text{ kg hm}^{-2}$ (表5)

表5 密云水库流域不同作物的施氮量

Table 5 Fertilizer nitrogen applications for different crops in the Miyun Reservoir Watershed

作物 Crops	土地类型 Land type	样本数 Sample(个)	平均值 Mean ( $\text{kg hm}^{-2}$ )	最小值 Min. ( $\text{kg hm}^{-2}$ )	最大值 Max. ( $\text{kg hm}^{-2}$ )
玉米 Corn	灌溉地 Irrigation	222	275.0	154.2	652.5
玉米 Corn	旱地 Dryland	189	142.7	20.3	219.8
玉米 Corn	灌溉 + 旱地 Total	411	214.3	20.3	652.5
谷子 Millet	旱地 Dryland	73	84.2	0	276.0
马铃薯 Potato	旱地 Dryland	16	33.1	13.8	109.5
大豆 Soybean	旱地 Dryland	3	37.8	27.0	43.1
蔬菜 Vegetable	灌溉地 Irrigation	4	679.1	345.0	1 015.0

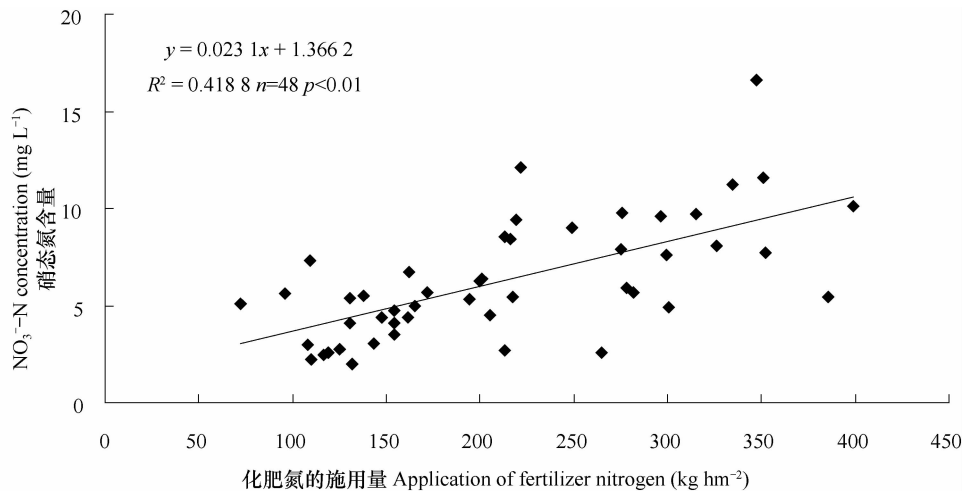


图4 玉米田地下水的硝态氮含量与化肥用量的关系

Fig. 4  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations in groundwater versus fertilizer nitrogen application in corn fields

密云水库流域农田的地下水很浅,施入农田的化肥氮很快就会淋洗到地下水,因而过量的施用氮肥,就会引起地下水的硝态氮含量升高。玉米田地下水硝态氮含量与年化肥氮的施用量呈正相关(图4)。当年化肥氮的施用量超过  $200 \text{ kg hm}^{-2}$ ,玉米田地下水硝态氮含量有超标的潜在危险。

### 3 结论与讨论

在密云水库流域调查的305个井的地下水样品中,其硝态氮含量的平均值为  $6.81 \text{ mg L}^{-1}$ ,超标率( $10 \text{ mg L}^{-1} \leq \text{NO}_3^- - \text{N} < 20 \text{ mg L}^{-1}$ )和严重超标率( $\text{NO}_3^- - \text{N} \geq 20 \text{ mg L}^{-1}$ )分别为13.77%和2.30%,在我国北方地区还属于比较低的。因为我国北方区(包括北京、河北、河南、山东、辽宁、天津以及山西)地下水硝态氮含量的平均值达到  $11.9 \text{ mg L}^{-1}$ ,超标率为34.1%<sup>[22]</sup>。北京市平原农区手压井(深6~20m)水的硝态氮含量的平均值为  $14.01 \text{ mg L}^{-1}$ ,超标率和严重超标率分别为46.3%和31.7%;浅层地下水(深3~6m)的硝态氮含量的平均值达到  $47.53 \text{ mg L}^{-1}$ ,超标率和严重超标率分别高达80.5%和66.2%<sup>[21]</sup>。密云水库流域比较低的地下水硝态氮含量与其农业集约化程度低有关,尤其是与化肥施用量少有关。密云水库流域绝大部分地区种植一季作物,作物以玉米为主,年平均化肥氮的施用量为  $214.3 \text{ kg hm}^{-2}$ ,其中水浇地玉米的年平均化肥氮的施用量为  $275.0 \text{ kg hm}^{-2}$ ,低于黄淮海平原典型集约农区的  $336 \sim 652.3 \text{ kg hm}^{-2}$ 的施氮量<sup>[25]</sup>。

密云水库流域村庄、菜地、粮田和果园的地下水硝态氮含量都有超标现象,尤其是村庄和粮田地下水硝酸盐的污染,值得引起关注。村庄地下水作为绝大多数农民的饮用水,其硝酸盐污染将危及当地农民的身体健康。村庄地下水硝酸盐主要来自农户庭院的蔬菜种植而施用的化肥或有机肥和家畜粪便的堆放。庭院蔬菜种植作为我国北方农村一种非常普遍的生产模式,已对当地地下饮用水的水质安全构成威胁,因而庭院蔬菜种植模式的可持续性尚需进一步研究。粮田是密云水库流域耕地的主体,其地下水硝态氮含量与化肥氮的施用量密切相关。长期过量地施用化肥氮(尤其是灌溉地),引起密云水库流域农田浅层地下水硝态氮的富集,甚至出现超标和严重超标现象。富含硝态氮的浅

层地下水缓慢地汇入河流,最终注入密云水库,成为密云水库氮负荷的主要来源。

潮河流域农田的地下水硝酸盐污染比白河流域严重,其硝态氮含量的平均值和超标率分别为  $8.42 \text{ mg L}^{-1}$ 和21.77%,而白河流域则分别为  $5.03 \text{ mg L}^{-1}$ 和6.56%。潮河流域农田地下水硝态氮含量还出现了严重超标现象(严重超标率为3.23%),而白河流域则没有出现。潮河流域农田高的地下水硝态氮含量归于所在流域的比较高的人口密度、耕地比例、水浇地比例、化肥施用量和比较浅的地下水水位,并引起潮河入库河段的河水的硝态氮(或总氮)含量大大高于白河<sup>[24]</sup>,对密云水库的氮负荷的贡献也大<sup>[26-29]</sup>。

密云水库流域农田地下水的硝态氮含量具有自上游向下游增加的趋势,这是因为上游的农田绝大多数为坡耕地,属于旱地类型,土壤瘠薄,化肥的施用量少,而下游农田的地形平坦,可引河水灌溉或利用井水灌溉,属于灌溉地,化肥的施用量较高。农田地下水硝态氮含量在接近河道的地方有所降低,这是因为河流沿岸的地下水与河水有着密切的水力联系,能承受河水的补给,尤其是在接近河道处,河水和地下水常常相互混合。由于河流沿岸农田的地下水硝态氮含量比附近的河水高,从而引起接近河道处的农田地下水硝态氮含量降低。

密云水库流域农田的地下水硝态氮含量与地下水水位呈负相关,而与化肥氮的施用量呈正相关。当地下水位小于7m时,玉米田的地下水硝态氮含量有超标的潜在危险。密云水库流域农田的地下水很浅,施到农田的化肥氮很快就会淋洗到地下水,因而过量的施用氮肥,就会引起地下水的硝态氮含量升高。当年化肥氮的施用量超过  $200 \text{ kg hm}^{-2}$ ,就可能引起玉米田地下水硝态氮含量的超标,该统计结果与 Neeteson 等<sup>[30]</sup>和 Broadbent 和 Rauschkolb<sup>[31]</sup>的试验研究结果相一致,这说明玉米田的化肥氮的最大施用量应该控制在  $200 \text{ kg hm}^{-2}$ 以下。

### 参考文献

- [1] Stout P R, Burau R G. The extent and significance of fertilizer buildup in soil as revealed by vertical distribution of nitrogenous matter between soils and underlying water reservoirs. In: Brady N C. ed. Agriculture and the Quality of Our Environment. Washington DC: Am Assoc Adv Sci, 1967. 283—310
- [2] Nightingale H I. Statistical evaluation of salinity and nitrate content and trends beneath urban and agricultural areas-Fresno, Cal-



- ifornia. Groundwater, 1970, 8:22—28
- [ 3 ] Ward P C. Existing levels of nitrates in waters—the California situation. In: Nitrate and Water Supply: Sources and Control. Proceedings of the 12th Sanitary Engineering Conference, University of Illinois, 1970. 14—26
- [ 4 ] Walker W H. Illinois groundwater pollution. J Am Water Works Assoc, 1969, 61:31—40
- [ 5 ] Smith W D, Hill R D, Walker W H. Washington County Nitrate Study, Phase I. Unpublished report, Illinois State Water Survey, Urbana, Illinois. 1970
- [ 6 ] Schwille F. Hohe Nitratgehalte in den Brunnenwassern der Moseltalae zwischen Trier und Koblenz. Gas-Wasserfach, 1969, 110:35—44
- [ 7 ] Miller M A, Nap W. Fertilizer use and environmental quality. Report Prepared for the Advisory Board of Ontario, Canada. 1971. 40
- [ 8 ] Gruener N, Shuval H I. Health aspects of nitrates in drinking water. In: Shuval H I. ed. Developments in Water Quality Research. Ann Arbor-Humphrey Sci Publ, Ann Arbor 1970. 89—105
- [ 9 ] Singh B, Sekhon G S. Nitrate pollution of groundwater from nitrogen fertilizers and animal wastes in the Punjab, India. Agriculture and Environment, 1976, 3:57—67
- [ 10 ] Foster S S D. Assessing and controlling the impacts of agriculture on groundwater—from Barley Barons to Beef Bans. Quarterly Journal of Engineering Geology & Hydrogeology, 2000, 33(4): 263—280
- [ 11 ] Guimera J. Anomalously high nitrate concentrations in ground water. Ground Water, 1998, 36(2):275—282
- [ 12 ] Jennings G D, Sneed R E, Huffman R L, et al. Nitrate and pesticide occurrence in North Carolina Wells. In: Joseph S. ed. International Summer Meeting of the American Society of Agricultural Engineers. Michigan, Frankfort. 1991
- [ 13 ] Overgaard K. Trends in nitrate pollution of groundwater in Denmark. Nordic Hydrology, 1989, 15(4/5):177—184
- [ 14 ] 张维理, 冀宏杰, Kolbe H, 等. 中国农业面源污染形式估计及控制对策-II 欧美国家农业面源污染状况及控制. 中国农业科学, 2004, 37(7):1 018—1 025. Zhang W L, Ji H J, Kolbe H, et al. Estimation of agricultural non-point source pollution in China and the alleviating strategies - II. Status of agricultural non-point source pollution and the alleviating strategies in European and American countries(In Chinese). Scientia Agricultura Sinica, 2004, 37(7):1 018—1 025
- [ 15 ] 董发开. 西安市地下水氮污染的环境水文地质探讨. 环境科学, 1984, 5(2):35—38. Dong F K. Discussion on the environmental, hydrological and geological conditions of nitrogen pollution in groundwater in Xi'an City (In Chinese). Environmental Sciences, 1984, 5(2):35—38
- [ 16 ] 乔雪琴, 衡卫清. 北京城近郊区地下水—水质预测. 环境保护, 1987, (2):17—19. Qiao X Q, Heng W Q. Water quality forecast for groundwater in the suburbs of Beijing city (In Chinese). Environmental Protection, 1987, (2):17—19
- [ 17 ] 黄承武. 我国饮用地下水中过量氟化物、硝酸盐和砷的地理分布. 环境与健康, 1989, 6(6):7—9. Huang C W. Geographical distributions of excessive fluoride, nitrate and arsenic in groundwater for drink in China (In Chinese). Journal of Environment and Health, 1989, 6(6):7—9
- [ 18 ] 马桂英. 武都城区地下水环境污染状况及防治对策. 甘肃环境研究与监测, 1989, 2(1):17—21. Ma G Y. Status and control measures of groundwater environmental pollution in Wudu county, Gansu Province (In Chinese). Gansu Environmental Study and Monitoring, 1989, 2(1):17—21
- [ 19 ] 张维理, 田哲旭, 张宁, 等. 我国北方农用氮肥造成地下水硝酸盐污染的调查. 植物营养与肥料学报, 1995, 1(2):80—87. Zhang W L, Tian Z X, Zhang N, et al. Investigation of nitrate pollution in ground water due to nitrogen fertilization in agriculture in North China (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Sciences. 1995, 1(2):80—87
- [ 20 ] 刘宏斌, 李志宏, 张云贵, 等. 北京市平原农区地下水硝态氮污染状况及其影响因素研究. 土壤学报, 2006, 43(3):405—413. Liu H B, Li Z H, Zhang Y G, et al. Nitrate contamination of groundwater and its affecting factors in rural areas of Beijing plain (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(3):405—413
- [ 21 ] 刘宏斌, 张云贵, 李志宏, 等. 北京市平原农区深层地下水硝态氮污染状况研究. 土壤学报, 2005, 42(3):411—418. Liu H B, Zhang Y G, Li Z H, et al. Nitrate concentration of deep groundwater in rural plain areas of Beijing (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(3):411—418.
- [ 22 ] 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. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):779—783. Zhao T K, Zhang C J, Du L F, et al. Investigation on nitrate concentration in groundwater in seven provinces (city) surrounding the Bo-Hai Sea (In Chinese). Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(2):779—783
- [ 23 ] 王庆锁, 梅旭荣, 张燕卿, 等. 密云水库水质研究综述. 中国农业科技导报, 2009, 11(1):45—50. Wang Q S, Mei X R, Zhang Y Q, et al. Research review of water quality of Miyun Reservoir (In Chinese). Journal of Agricultural Science and Technology, 2009, 11(1):45—50
- [ 24 ] 于一雷, 王庆锁. 密云水库及其主要河流入库河段水质的季节变化. 中国农业气象, 2008, 29(6):432—435. Yu Y L, Wang Q S. Analysis of seasonal dynamics of water quality in Miyun Reservoir and its rivers (In Chinese). Chinese Journal of Agrometeorology, 2008, 29(6):432—435
- [ 25 ] 高旺盛, 黄进勇, 吴大付, 等. 黄淮海平原典型集约农区地下水硝酸盐污染初探. 生态农业研究, 1999, 7(4):41—43. Gao W S, Huang J Y, Wu D F, et al. Investigation on nitrate pollution in ground water at intensive agricultural region in Huanghe-Huaihe-Haihe Plain (In Chinese). Eco-Agriculture Research, 1999, 7(4):41—43
- [ 26 ] 苏保林, 王建平, 贾海峰, 等. 密云水库流域非点源污染模型系统. 清华大学学报(自然科学版), 2006, 46(3):355—359. Su B L, Wang J P, Jia H F, et al. Non-point source modeling system of the Miyun Reservoir watershed (In Chinese). J Tsinghua Univ (Sci. & Tech), 2006, 46(3):355—359

- [27] 鲍全盛, 曹利军, 王华东. 密云水库非点源污染负荷评价研究. 水资源保护, 1997, 13(1): 8—11. Bao Q S, Cao L J, Wang H D. Evaluation on non-point pollution loads to Miyun Reservoir (In Chinese). Water Resources Protection, 1997, 13(1): 8—11
- [28] 王晓燕, 郭芳, 蔡新广, 等. 密云水库潮白河流域非点源污染负荷. 城市环境与城市生态, 2003, 16(1): 31—33. Wang X Y, Guo F, Cai X G, et al. Non-point source pollution loading of Miyun Reservoir (In Chinese). Urban Environment & Urban Ecology, 2003, 16(1): 31—33
- [29] 王建平, 苏保林, 贾海峰, 等. 密云水库及其流域营养物集成模拟的情景分析研究. 环境科学, 2006, 27(8): 1544—1548. Wang J P, Su B L, Jia H F, et al. Scenario analysis of integrated model of nutrients in the Miyun Reservoir and its watershed (in Chinese). Environmental Science, 2006, 27(8): 1544—1548
- [30] Neeteson J J, Greenwood D J, Draycott A. Model calculations of nitrate leaching during the growth period of potatoes. Neth. J. Agric. Sci., 1987, 37: 237—256
- [31] Broadbent F E, Rauschkolb R S. Nitrogen fertilization and water pollution. Calif. Agric., 1977, 31(5): 24—25

## NITRATE CONCENTRATION DISTRIBUTION IN GROUNDWATER OF THE MIYUN RESERVOIR WATERSHED

Wang Qingsuo<sup>†</sup> Sun Dongbao Hao Weiping Gu Ying Li Yuzhong Mei Xurong Zhang Yanqing

(Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, CAAS/ Key Laboratory of Dryland Agriculture, MOA, Beijing 100081, China)

**Abstract** Water samples were collected from 305 wells in the Miyun Reservoir Watershed during the period from November to December, 2008, for analysis of nitrate nitrogen ( $\text{NO}_3^-$ -N) concentrations. It was found that  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations of the samples averaged  $6.81 \text{ mg L}^{-1}$ ; samples from 13.77% of the wells exceeded  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , the WHO limit for  $\text{NO}_3^-$ -N in drinking water, and from 2.3% of the wells did  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , the criterion for serious  $\text{NO}_3^-$ -N pollution. Nitrate pollution was the most serious in groundwater under villages and vegetable fields.  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations of the samples from 35 wells in villages and 13 wells in vegetable fields averaged  $9.52 \text{ mg L}^{-1}$  and  $9.55 \text{ mg L}^{-1}$ , respectively, very close to the WHO limit for drinking water. About 20% of the wells in village and 15.38% of the wells in vegetable fields were found to have  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations in groundwaters exceeding  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , but below  $20 \text{ mg L}^{-1}$  and 8.57% and 7.69% exceeding  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Nitrate concentrations in 219 wells on croplands (corn and soybean) were moderate, being  $6.59 \text{ mg L}^{-1}$  on average. About 14.61% of the wells on cropland were found to have  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations in groundwaters exceeding  $10 \text{ mg L}^{-1}$  and 1.37% exceeding  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations in the 10 wells on woodlands were the lowest with an average being  $2.66 \text{ mg L}^{-1}$  and none of them were beyond the WHO limit. Nitrate pollution of groundwater was more severe in the Chaohe River Basin than in the Baihe River Basin. Average  $\text{NO}_3^-$ -N concentration in the groundwater from farmlands in the Chaohe River Basin reached  $8.42 \text{ mg L}^{-1}$ , higher than that ( $5.03 \text{ mg L}^{-1}$ ) in the Baihe River Basin.  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations in 21.77% of the 124 wells on farmlands in the Chaohe River Basin exceeded  $10 \text{ mg L}^{-1}$  while only 6.56% of the 122 wells in Baihe River Basin did, and 3.23% of the 124 wells on farmlands in the Chaohe River Basin exceeded  $20 \text{ mg L}^{-1}$  while none in the Baihe River Basin did.  $\text{NO}_3^-$ -N concentration of groundwater in farmlands alongside the rivers increased from upstream to downstream, and it lowers in the corn fields near the rivers, and is negatively related with groundwater table and positively with application rate of chemical fertilizer nitrogen. When the groundwater table gets less than 7 m or the application rate of chemical fertilizer nitrogen in the current year exceeds  $200 \text{ kg hm}^{-2}$ , a potential risk exists of  $\text{NO}_3^-$ -N concentration exceeding the WHO limit in the groundwater.

**Key words** Nitrate; Groundwater; Miyun Reservoir Watershed