

德州地区地下水中磷的空间分布特征及来源分析*

蔡文静^{1,2} 常春平^{1**} 宋 帅² 李 静² 张 芳^{1,2} 李发东^{2**}

(1. 河北师范大学资源与环境科学学院 河北省环境演变与生态建设重点实验室 石家庄 050024; 2. 中国科学院地理科学与资源研究所 中国科学院生态系统网络观测与模拟重点实验室 北京 100101)

摘 要 地下水质量与居民饮水安全及人类健康密切相关,地下水污染会直接影响水体生态环境。饮用水中过高的磷会降低人体对钙和维生素 D 的吸收,对老年人的身体健康存在潜在负面影响。本文以德州地区地下水(常作为农村饮用水源)为研究对象,采集了研究区内的 27 个地下水样,并于现场测定 pH 和电导率等指标。参考我国《水和废水监测分析方法》和美国环境保护局(EPA)的方法,利用紫外分光光度计分析了地下水中总磷、正磷酸盐、溶解性总磷和溶解性正磷酸盐的含量及污染状况。借助于空间分析,探讨了其空间分布和来源。结果表明,德州地区地下水总磷含量为 0~1.49 mg·L⁻¹,正磷酸盐含量为 0~0.11 mg·L⁻¹,溶解性总磷含量为 0.04~0.69 mg·L⁻¹,溶解性正磷酸盐含量为 0~0.06 mg·L⁻¹。电导率和 4 种形态磷的含量均存在不同的空间差异性。整个研究区地下水电导率较高,变化范围为 770~5 530 μS·cm⁻¹,总体上从河流上游到下游呈明显阶梯状递增趋势;总磷和溶解性总磷含量的空间分布整体趋势从上游到下游逐渐降低,正磷酸盐出现了较明显的高值区,而溶解性正磷酸盐的空间分布整体上较均匀。影响地下水中磷含量的因素主要有地表水中磷的下渗和人类活动。该研究区各采样点地下水的埋深都在 50 m 以内,含水层为黄河冲积砂层,岩性主要为粉砂、细砂和中砂,累计厚度 10~25 m,这样的土壤地质构造较易使地表水中的磷素渗漏到地下水中,且河流是该区地下水主要的补给源,越靠近河流越容易入渗。人类活动包括工业废水和生活污水处理不当等点源污染以及农药施肥等农业非点源污染。整个研究区地下水溶解性总磷含量的最大值达 0.69 mg·L⁻¹,平均值为 0.20 mg·L⁻¹,根据欧盟规定的饮用水中总磷酸盐的标准值(0.5 mg·L⁻¹)和我国地表水环境质量标准(GB 3838—2002)的 Ⅲ类(0.02 < 溶解性总磷 0.1 mg·L⁻¹)或 Ⅳ类(0.1 < 溶解性总磷 0.2 mg·L⁻¹)标准,德州地区地下水中磷的超标率分别达 7.41%、62.96%和 40.74%。本研究为评价地下水中磷污染对人类健康及水体生态环境的影响提供了科学依据。

关键词 德州地区 地下水 总磷 正磷酸盐 溶解性总磷 溶解性正磷酸盐 空间分布 来源

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 1671-3990(2013)04-0456-09

Spatial distribution and sources of groundwater phosphorus in Dezhou Region

CAI Wen-Jing^{1,2}, CHANG Chun-Ping¹, SONG Shuai², LI Jing², ZHANG Fang^{1,2}, LI Fa-Dong²

(1. College of Resources and Environmental Science, Hebei Normal University; Hebei Key Laboratory of Environmental Change and Ecological Construction, Shijiazhuang 050024, China; 2. Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Chinese Academy of Sciences; Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract Groundwater quality has been related to drinking water safety and human health, and groundwater pollution directly affecting hydro-ecological environment. High phosphorus in the drinking water has been noted to reduce calcium and vitamin D absorption in humans, which has the potential negative effects on the health of the elderly. In this study, 27 water samples were collected from the groundwater system in the Dezhou Region located in the lower reaches of the Yellow River where many residents

* 中国科学院“百人计划”项目资助

** 通讯作者: 常春平(1969—),男,博士,硕士生导师,主要研究方向为水土保持与荒漠化防治、环境影响评价与规划, E-mail: changchunping@126.com; 李发东(1972—),男,博士,研究员,博士生导师,主要研究方向为生态水文与水环境, E-mail: lifadong@igsnrr.ac.cn

蔡文静(1987—),女,硕士研究生,主要从事水环境评价方面研究。 E-mail: jing870822@126.com

收稿日期: 2012-09-10 接受日期: 2012-11-22

use groundwater for drinking. Site electrical conductivity (EC) and pH were determined in situ. The samples were analyzed for concentrations of total phosphorus (TP), orthophosphate (P-ortho), dissolved total phosphorus (TDP) and dissolved orthophosphate (P-D-ortho) in groundwater using UV spectrophotometer as described in the methods for Water and Wastewater Monitoring and Analysis of China and Environmental Protection Agency (EPA) of the United States. The sources and spatial distribution of phosphorus were interpreted using the spatial statistical analysis method. Results showed that the concentration ranges of TP, P-ortho, TDP and P-D-ortho were 0~1.49 mg·L⁻¹, 0~0.11 mg·L⁻¹, 0.04~0.69 mg·L⁻¹ and 0~0.06 mg·L⁻¹, respectively. EC and the concentrations of TP, P-ortho, TDP and P-D-ortho showed large spatial variations. There was high groundwater EC (770~5 530 μS·cm⁻¹) in the study area, which obviously increased from the upstream to the downstream of the river. The spatial distributions of TP and TDP gradually decreased from upstream to downstream. Although high-value areas of P-ortho were noted, P-D-ortho distribution did not significantly change. Dominant factors that influenced phosphorus concentrations in groundwater included phosphorus infiltration in surface water and human activity. Groundwater samples in the study area were collected at a depth of less than 50 m. The shallow aquifer was the Yellow River alluvial sands which mainly comprised of silt, fine sand and medium sand of 10~25 m thickness. The river was the main source of recharge to the groundwater system. Hence surface water phosphorus easily leaked into the underlying groundwater in the geological formations. This was especially the case for groundwater systems in the vicinity of the river. Human activity included point source pollution (from improperly handled industrial wastes, domestic sewages) and non-point source pollution (from pesticides and agricultural fertilization). The maximum concentration of TDP in Dezhou Region was 0.69 mg·L⁻¹ with an average of 0.20 mg·L⁻¹. The overproof rates of TDP were respectively 7.41%, 62.96% and 40.74% based on the drinking water standards of the European Community (0.5 mg·L⁻¹) and Class II (0.02 mg·L⁻¹<TDP 0.1 mg·L⁻¹) and Class III (0.1 mg·L⁻¹<TDP 0.2 mg·L⁻¹) of the Surface Water Environment Quality Standard of China (GB 3838—2002). This study provided the needed scientific basis for evaluating the impact of groundwater phosphorus pollution on human health and hydro-ecological environment.

Key words Dezhou Region, Groundwater, TP, P-ortho, TDP, P-D-ortho, Spatial distribution, Sources

(Received Sep. 10, 2012; accepted Nov. 22, 2012)

磷是生态系统中必不可少的营养元素之一,也是导致水体富营养化的重要因子^[1-4],在内陆水体营养元素循环中具有极其重要的地位^[5-6]。在天然水体和废水中,磷几乎只以溶解性磷酸盐的形态存在,它也是天然水体中最重要的磷形态。而正磷酸盐是磷酸盐中最稳定的形态,通常能在室内实验分析中得到,并且能被植物所利用。此外,水体中的多磷酸盐是不稳定的,最终将被转化成正磷酸盐^[7]。一般情况下,工业废水及生活污水中磷含量通常较大^[8]。随着现代工农业的快速发展,人口的急剧增加以及生活污水的直接排放,污染物质在环境中不断累积使我国许多农村地区地表水和地下水受到不同程度的污染,水体富营养化现象日趋加重^[9-10],磷也成为评价水质的重要指标之一。

国内外已有关于水体中磷的研究主要集中于地表水,尤其是对湖泊水库和近海水体以及沉积物的相关研究较多^[11-16],而对地下水中的磷报道相对较少。Fadiran等^[7]使用紫外光谱法来测定斯威士兰王国的曼齐尼和卢邦博地区地表水和地下水样品中的总磷水平,认为影响地表水和地下水中磷水平的主导因素有工业活动、农业活动(包括牲畜)、人口密度、地理位置(如城市、郊区和农村)、采样点附近的土壤岩石类型以及所在区域的气候和降雨类型等。Rajmohan等^[17]研究了印度南部集中灌溉地区的营

养化学(氮、磷、钾)过程,结果表明,农业活动(包括施肥、土壤矿化过程和灌溉)是影响这一地区地下水营养浓度的主要过程,并且有35%的地下水样点超过了欧盟规定的饮用水中磷的最大限值(0.5 mg·L⁻¹),不适合饮用。黄红艳等^[18]分析了上海市农业区地下水磷素非点源污染的特征,指出地下水污染直接影响居民饮水安全。近年来,众多学者对德州地区地下水已做了一定研究,如Zhao等^[19-20]研究了德州市深层地下水和浅层地下水水质的演化情况;孙振江等^[21]分析了地下水开采对德州市生态环境造成的影响并提出了相应对策;而根据王东云等^[22]的研究,德州市的深层地下水属于高氟水,已受到不同程度的污染,污染区主要分布在工业和生活集中取水点,长期饮用会引起氟骨病。而对该地区地下水磷的研究尚未见报道。

饮用水中过高的磷会降低人体对钙和维生素的吸收,对老年人的身体健康具有不利影响。同时,饮用水中的磷对微生物生长影响巨大^[23-24]。本研究以德州地区地下水(常作为农村饮用水源)为对象,对27个地下水样中的总磷、正磷酸盐、溶解性总磷和溶解性正磷酸盐的空间分布状况以及部分水环境因素(pH和EC)的特征进行了分析,并探究了4种形态磷的来源和污染现状,对评价德州地区地下水磷污

染、地下水环境以及对人类健康的影响都具有重要的科学意义。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

德州地区位于山东省西北部,黄河下游北侧,东经 $115^{\circ}45' \sim 117^{\circ}36'$ 、北纬 $36^{\circ}24' \sim 38^{\circ}0'$ 之间,辖 2 市 8 县 3 区,总面积 $10\,356\text{ km}^2$,总人口 575.98 万人,其中农业人口 401.30 万人。农作物以小麦和玉米等粮食作物和棉花、油料等经济作物为主,是我国重要的商品粮棉基地。属于典型的黄河下游冲积平原,地势平坦,总的趋势由西南向东北缓缓倾斜。

该研究区属于暖温带半干旱季风气候区,四季分明。春季干旱多风,夏季炎热多雨,秋季旱涝不均,冬季寒冷少雪。降水年际变化幅度大,时空分布极不均匀,属严重缺水地区。德州市主要河流自南向北有黄河、徒骇河、德惠新河、马颊河和卫运河、漳卫新河等,境内河流均属雨源型河流,受降水年内分配不均的影响,汛期洪水集中。德州市大力发展引黄供水,自 20 世纪 70 年代以来,先后建成了潘庄引黄灌区和李家岸引黄灌区,引黄水成为该区主要水源。

近年来,随着德州地区国民经济的快速发展,工农业及生活用水量日益增加,在某些受自然条件限制的县(市),地表水已远远不能满足工农业生产用水需求,地下水已成为这些地区的主要水源。因此,地下水被大量超采,尤以夏津县、武城县和宁津县最为明显^[21]。大量未经处理的工业污水和生活废水直接排入水体,使得地表水污染严重,而过量开采地下水加快地表各类污染水渗入地下,导致地下水污染。

1.2 样品采集

于 2011 年 4 月初对研究区内地表水和地下水进行采样。地表水采样沿主要河流——漳卫新河、马颊河、德惠新河及徒骇河进行,并在地表水点附近采集地下水样,共计 27 个采样点(图 1),并测量地下水埋深。各采样点进行 GPS 定位,现场测定 pH、电导率(EC)和水温等指标。样品保存在用去离子水洗净的塑料瓶中。用于分析溶解性总磷(TDP)和溶解性正磷酸盐(P-D-ortho)的水样经 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,所有样品密封冷藏于 $4\ ^{\circ}\text{C}$ 下待分析。27 个采样点信息如表 1 所示。

1.3 样品分析

水中磷的测定,通常按其存在的形式而分别测定总磷(TP)、溶解性总磷(TDP)、正磷酸盐(P-ortho)和溶解性正磷酸盐(P-D-ortho)^[25]。各形态磷参考《水和废水监测分析方法》^[8]和美国环境保护局

(Environmental Protection Agency, EPA)^[26]的方法,在中国科学院地理科学与资源研究所禹城综合试验站测定。首先采用过硫酸钾消解未经过滤的水样(混

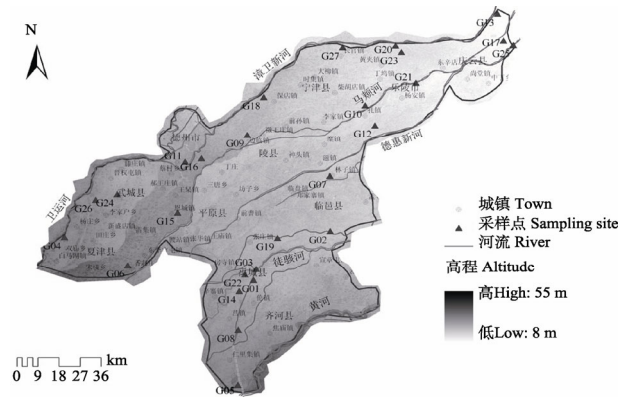


图 1 德州地区地下水采样点分布图

Fig. 1 Distribution map of groundwater sampling sites in Dezhou Region

合水样,包括悬浮物)和过滤后的水样,即吸取 10 mL 水样于 25 mL 带塞的比色管中,加过硫酸钾溶液,加塞后管口包一小块纱布,并用线扎紧(以免加热玻璃塞冲出),然后将比色管放入大烧杯放置于高压蒸汽消毒器或民用压力锅中加热,待锅内压力达 $1.0\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (相应温度为 $120\ ^{\circ}\text{C}$)时,调节温度保持此压力 30 min 后,停止加热,待压力表为 0 时,取出放冷。在中性条件下加入抗坏血酸和钼酸盐混合液显色后,通过分光光度计测定 TP 和 TDP 的含量。

取 20 mL 水样(混合水样,包括悬浮物)于 25 mL 比色管中,通过氢氧化钠和硫酸调 pH 至中性。在中性条件下加入抗坏血酸和钼酸盐混合液显色后,直接通过分光光度计测定 P-ortho 及 P-D-ortho 的含量。

德州地区地下水采样点分布图(图 1)和 4 种形态磷的空间分布图利用 ARCGIS 9.0 进行统计和分析,其中等值线图采用克里格法(Kriging)完成。箱图应用统计软件 SPSS 17.0 完成,来反映磷含量的空间变异程度。

2 结果与分析

2.1 pH 和 EC 的变化特征

pH 是反映水体酸碱度的重要指标。研究区中地下水 pH 变化较大($6.99 \sim 8.18$),均值为 7.53,呈弱碱性,符合中国、美国环境保护局(EPA)和世界卫生组织(WHO)饮用水标准规定的指标值($6.5 \sim 8.5$)。EC 是水体中含盐浓度的综合反映,也是水体质量的重要标志之一。整个研究区 EC 较高,其平均值为 $2\,222.78\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,变化范围为 $770 \sim 5\,530\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。EC 的空间分布情况如图 2 所示,整个研究区地下水

的 EC 总体上从河流上游到下游呈明显的阶梯状递 和运移路径的延长, 由于地下水的溶滤作用, 会不增的趋势。这是由于水在运移过程中, 随着滞留时间

表 1 地下水各采样点信息及各种磷形态的含量

Table 1 Groundwater sampling sites information and concentrations of phosphorus forms

采样点编号 Number of sampling site	经度 Longitude (E)	纬度 Latitude (N)	地下水埋深 Groundwater depth (m)	周围环境条件 Environment condition	各形态磷含量 Concentration of P (mg·L ⁻¹)			
					TP	P-ortho	TDP	P-D-ortho
G01	36.871°	116.588°	10	禹城市石屯乡肖寺刘村, 周围村落、耕地密集	0.23	0.11	0.13	0.03
G02	37.073°	116.883°	30	临邑县临南镇双丰村, 井水为引用水	0.31	0.00	0.22	0.00
G03	36.917°	116.598°	14	禹城市十里望乡南营村, 周围村落密集, 大面积耕地	0.09	0.00	0.07	0.00
G04	37.048°	115.860°	20	夏津县渡口驿乡东渡口驿村, 卫运河附近	0.08	0.03	0.04	0.00
G05	36.444°	116.528°	10	齐河县马集乡后刘堂村	0.30	0.00	0.30	0.00
G06	36.932°	116.104°	30	夏津县香赵庄乡, 埋深较深, 2 km 附近有乡机窑厂	0.44	0.00	0.44	0.00
G07	37.298°	116.882°	40	临邑县林子镇, 城镇中有林子砖厂和小型窑厂	0.00	0.00	0.05	0.00
G08	36.668°	116.529°	15	齐河县张庄村, 距离新赵牛河不到 500 m	0.40	0.00	0.26	0.00
G09	37.467°	116.564°	40	陵县边临镇王连榜村, 周围村落极其密集, 耕地较多	0.39	0.00	0.18	0.00
G10	37.587°	117.017°	2	乐陵市孔镇, 距马颊河 2 km 左右, 附近有孔镇砖厂	0.01	0.00	0.07	0.00
G11	37.356°	116.325°	20	德州市黄河涯镇	0.22	0.04	0.06	0.00
G12	37.506°	117.055°	3	乐陵市郑店镇政府附近, 农田灌溉用大口井	0.00	0.00	0.04	0.00
G13	37.957°	117.527°	10	庆云县崔口镇派出所前, 附近有洗砖厂, 距离漳卫新河约 1 km 左右	1.49	0.00	0.36	0.00
G14	36.827°	116.533°	16	禹城市安仁镇 308 国道附近, 引黄干渠旁, 汽修厂用水	0.34	0.09	0.22	0.00
G15	37.149°	116.296°	40	平原县小诸庄村, 周围村落相对稀疏, 而农田面积大	0.11	0.00	0.14	0.00
G16	37.371°	116.387°	15	德州市抬头寺镇, 该镇人口密集, 工厂企业众多; 距离漳卫新河约 2 km, 临近黄河涯大桥	1.17	0.05	0.66	0.03
G17	37.850°	117.550°	3	庆云县徐园子乡西安务村, 家里饮用水, 口感较好	0.11	0.00	0.06	0.00
G18	37.621°	116.627°	30	宁津县大曹镇小庄村, 村落、农田均较密集, 距漳卫新河约 2 km 左右	0.20	0.02	0.23	0.01
G19	37.045°	116.680°	13	禹城市梁家镇田辛村, 生活用水, 口感较好	0.18	0.02	0.13	0.00
G20	37.830°	117.134°	20~30	乐陵市西段乡杨铁匠村, 紧靠千童大桥, 距离漳卫新河 1.5 km 左右	0.00	0.00	0.10	0.00
G21	37.679°	117.213°	20	乐陵市寨头堡乡大桥吴村, 周围村庄密集, 耕地面积大, 距马颊河约 100 m	0.02	0.01	0.07	0.06
G22	36.894°	116.555°	20	禹城市安仁镇贾庄村, 村落聚集, 大面积耕地, 采样点为砖厂用水	0.18	0.00	0.06	0.00
G23	37.803°	117.157°	10	乐陵市西段乡欢刘村, 生活用水, 口感略咸	0.10	0.00	0.08	0.00
G24	37.223°	116.063°	13.5	武城县姜官屯村, 距其近 1 km 处有众多企业, 如橡胶密封件厂、印刷厂等	0.96	0.00	0.24	0.00
G25	37.832°	117.588°	12	庆云县徐园子乡柴家村, 紧靠德惠新河, 约 500 m	0.40	0.00	0.31	0.00
G26	37.200°	115.980°	30	武城县甲马营乡塔坡村, 橡塑企业、汽车零部件加工业发达	0.44	0.00	0.69	0.00
G27	37.822°	116.931°	40	宁津县长官镇仇庄村, 周围大面积耕地	0.25	0.00	0.09	0.00

断溶解围岩和土壤中的溶解性盐类, 在没有与电导率较小的水体混合和溶解性固体沉淀的情况下, 水体的 EC 逐渐升高^[27]。

另一方面, EC 与地下水埋深存在一定关系。由图 2 可以看出, 研究区 EC 的高值区集中分布在乐陵市、庆云县和宁津县的部分地区。在采样过程中调查发现, 这些点的地下水埋深都较浅, 例如, 点 G10

和 G12、G17 处, 地下水埋深分别仅为 2 m 和 3 m, 是整个研究区地下水埋深最浅的点, 其余点也都在 10 m 左右。德州地区蒸发量较大, 导致盐分更多地滞留在浅层地下水, 造成该区浅层地下水中 EC 较高。而杜中等^[28]对洛惠渠灌区所有井点地下水埋深与 EC 之间关系的研究结果也表明, 两者的总体趋势是埋深越深 EC 越小。

2.2 地下水中磷的空间分布特征及来源分析

德州地区地下水中总磷(TP)、正磷酸盐(P-ortho)、溶解性总磷(TDP)和溶解性正磷酸盐(P-D-ortho)含量的空间分布特征如图 3 和图 4 所示。同时利用 ARCGIS 9.0 对德州灌区地表水中溶解性总磷(TDP)的含量进行了空间分析,其空间分布特征见图 5。

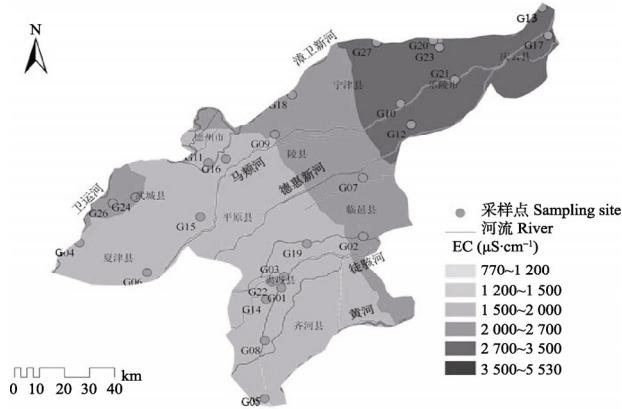


图 2 德州地区地下水 EC 的空间分布图

Fig. 2 Spatial distribution of groundwater EC in Dezhou Region

由表 2 可知, P-ortho 的空间变异系数最大,为 282.74%,说明其空间分布差异性最大;其次为 TP,而 P-D-ortho 含量的空间差异最小。过滤前水样中 TP、P-ortho 含量明显高于过滤后水样中 TDP 及 P-D-ortho 的含量。一般而言,地下水中磷的含量在一定程度上会受降雨强度和降雨时间以及地下水位变化的影响,地下水具有随时接受降雨和地表水体补给的特点^[18]。而由于本研究采样只是在 4 月初进行的,因此,其地下水磷的含量受降雨及地下水位变化的影响较小,主要污染源来自于人类活动造成的点源和非点源污染。根据农田灌溉水质标准(GB 5084—92)的规定,德州地区浅层地下水中的总磷都达到了一类标准,适合农田灌溉。

2.2.1 TP 和 TDP 的空间分布特征及来源分析

TP 和 TDP 含量的空间分布整体上表现为从上游到下游逐渐降低的趋势,而到下游的庆云县又出现了部分高值区,且 TP 空间分布的变异性大于 TDP。在 TP 中,出现了 1 个极端值 G13 和 2 个离群值 G16 和 G24; TDP 也出现了离群值 G16 和 G26(图 3)。造成这些点 TP 和 TDP 含量高的原因有:

(1)含磷地表水的下渗作用。德州地区地势平坦,地貌以黄河冲积平原为主,是鲁北平原的重要组成部分,地下水赋存于第四系和第三系松散沉积物的孔隙中。李壮和马震等^[29-30]都根据地质分层、含水层的成因类型、岩性、水力性质将鲁北平原新第三系和第四系含水层组进行了划分,共分为 4 个含水

层组。其中,浅层含水层组(I 含水层组)广泛分布且埋藏于 50~60 m 以内,该组为开放型的地下水系统,水循环交替运动强烈,易采易补,属可持续开采资源。而该研究区各采样点地下水的埋深都在 50 m 以内,所以属于浅层含水层组,含水层为黄河冲积砂层,多沿古河道呈带状分布,岩性主要为粉砂、

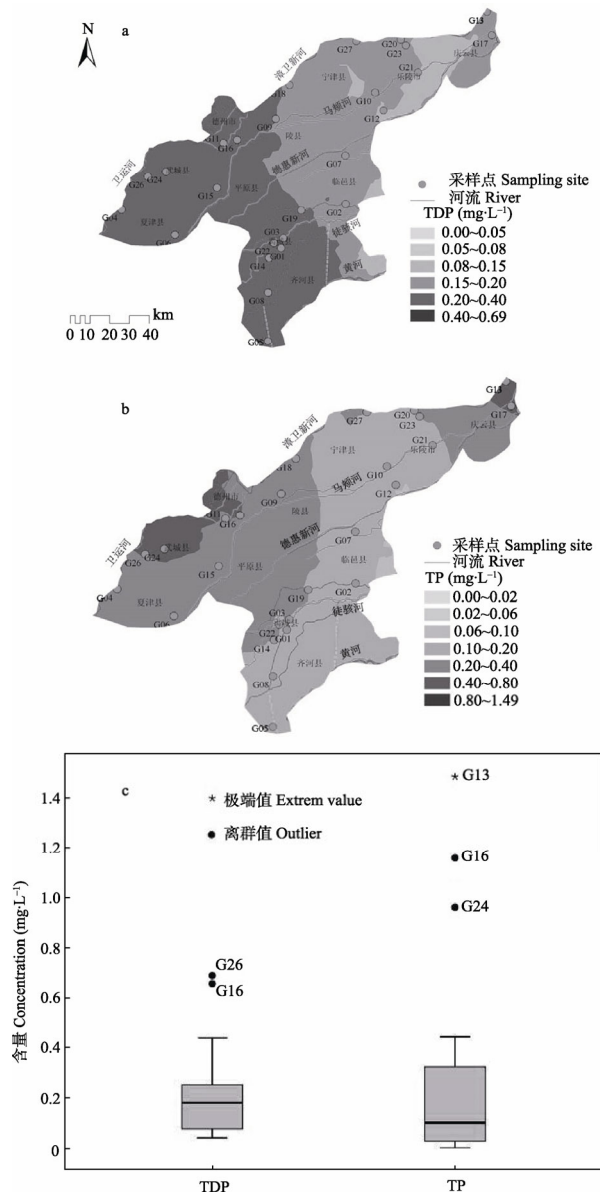


图 3 德州地区地下水中总磷(TP, a)和溶解性总磷(TDP, b)的空间分布和变化情况(c)

Fig. 3 Spatial distributions of TP (a) and TDP (b) and their variation (c) of groundwater in Dezhou Region

图 c 中箱体的两条端线代表除去异常值之外的最大值和最小值,箱体高度代表含量变化的大小。In figure c, two end lines of boxes represent the maximum and minimum except abnormal value, the height of the box represents the extent of concentrations changes.

细砂及中砂,累计厚度 10~25 m,底部连续分布 10~20 m 厚的粉质黏土隔水层^[29]。因此,这样的土壤地质构造较易使地表水中的磷素渗漏到地下水中。通过冯娟^[31]对德州地区浅层地下水水质演化的研究分

析和杨丽芝等^[32]利用天然放射性氡和 ¹⁴C 的通用测年技术来测定地下水年龄, 评价地下水可更新能力的研究, 结果都表明德州地区浅层地下水循环速度

较快, 更新能力较强, 而且主要补给来自当地的大气降水、引黄灌溉和河水渗漏, 越靠近河流的方向, 受河水补给越强烈。该研究区中, G13、G16、G24

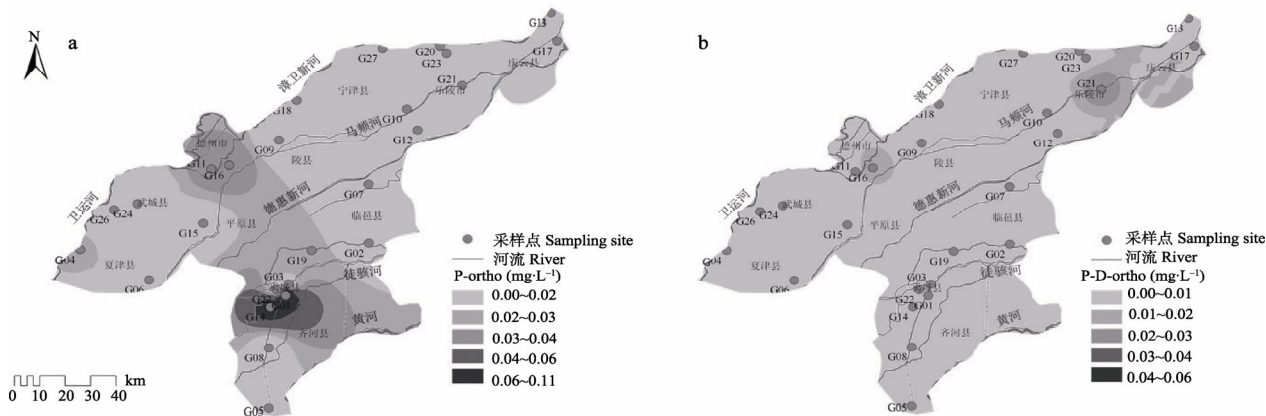


图 4 德州地区地下水中正磷酸盐(P-ortho, a)和溶解性正磷酸盐(P-D-ortho, b)的空间分布
Fig. 4 Spatial distributions of P-ortho (a) and P-D-ortho (b) of groundwater in Dezhou Region

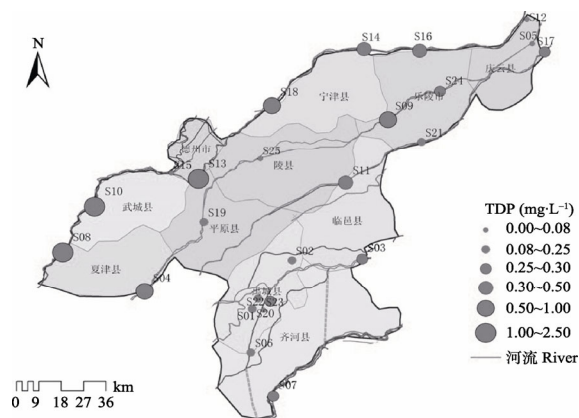


图 5 德州灌区地表水中溶解性总磷(TDP)的空间分布
Fig. 5 Spatial distribution of TDP of surface water in Dezhou Irrigation District

和 G26 均分布在漳卫新河附近(图 3), 尤其 G13 和 G16 距漳卫新河的距离分别为 1 km 和 2 km 左右(表 1)。由图 5 可知, 德州灌区地表水中, 漳卫新河溶解性总磷(TDP)的含量要明显高于灌区内其他河流, 河流是该区地下水主要的补给源之一, 而越靠近河流受河水补给越强, 因此造成这些点 TP 和 TDP 含量高的原因, 很可能是地表水渗漏引起的, 特别是漳卫新河较高磷素的下渗引起的。

(2)受人类活动造成的点源污染影响。G13 的 TP 含量是整个研究区的最大值, 达 $1.49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 位于庆云县崔口镇派出所前的洗砖厂, 其地下水主要用于工业洗砖, 而在此过程中, 又会产生大量废水, 废水处理不当下渗到地下, 造成地下水污染, 使其含磷量较高。位于武城县甲马营乡塔坡村的 G26, TDP 含量最高, 为 $0.69 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该乡汽车零部件加工业发达, 橡塑企业已发展到 23 家, 在橡胶制品生产过程中会产生

大量含磷的废水, 污水排入河内, 致使河流污染严重, 河流污水势必会对地下水造成影响。

2.2.2 P-ortho 和 P-D-ortho 的空间分布特征及来源分析

P-ortho 和 P-D-ortho 含量较 TP 和 TDP 而言相对较低(表 2)。P-ortho 出现了明显的高值区(图 4a), P-D-ortho 的空间分布整体上较均匀(图 4b)。P-ortho 的高值区集中分布在禹城市境内, 且都在引黄干渠附近的地下水, 紧靠农村。有报道表明, 地下水中相对较高的磷可能是施肥的影响, 还有淤泥和黏土中含磷物质的转换进入地下水^[33]。禹城市农村的 G01 和 G14 点 P-ortho 含量高可能是农药、施肥等农业非点源污染造成的。G16 不仅 TP 和 TDP 含量较高, 同样也是 P-ortho 和 P-D-ortho 的高值区。此点为德州市抬头寺镇, 紧靠漳卫新河的地表水采样点 S13。S13 的 TDP 含量在德州地区所有地表水采样点中为最大值(图 5)。因此, 较高含量的磷素下渗到地下水是致使 G16 磷含量高的主要原因。此外, 抬头寺镇人口密集、工业企业众多、工业废水和生活污水处理不当等人类活动造成的点源污染影响也较大。

2.3 德州地区地下水磷的污染状况分析

目前, 美国环境保护局(EPA)和世界卫生组织(WHO)饮用水水质标准中, 均没有对磷标准的统一规定。世界上只有部分国家和地区对饮用水中的磷标准做出了规定。如非洲东南部的斯威士兰王国的 SWSC 公司(Swaziland Water Services Corporation)建议饮用水中总磷酸盐的含量要小于等于 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 而欧盟(European Communities, 简称 E.C.)规定饮用水中总磷酸盐的标准为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[7]。位于加拿大西部的不列颠哥伦比亚省(British Columbia)将饮用水

中总磷的含量限制为 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[34]。我国地下水质量标准

和饮用水水质标准中,也未制定有关磷的标 准值指标,根据其他一些相关研究^[9,35],参考地表水

表 2 德州地区地下水中各形态磷含量分析

Table 2 Concentrations of different forms of phosphorus in groundwater of Dezhou Region

磷形态 Form of P	范围 Range ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均值 Mean ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	变异系数 Coefficient of variation (%)	农田灌溉水质标准(GB 5084—92) Standard for irrigation water quality ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		
				类(水作) Class (water-cultivation)	类(旱作) Class (dry-cultivation)	类(蔬菜) Class (vegetable crops)
TP	0.00~1.49	0.31	116.13	5.00	5.00~10.00	5.00~10.00
P-ortho	0.00~0.11	0.01	282.74	—	—	—
TDP	0.04~0.69	0.20	87.54	—	—	—
P-D-ortho	0.00~0.06	0.00	—	—	—	—

$0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 III 类($0.1 < \text{TDP} < 0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)标准。整个研究区 TDP 含量的最大值达到 $0.69 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $0.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而按照欧盟规定的饮用水中总磷酸盐的标准值和我国地表水环境质量标准(GB 3838—2002)的 Ⅲ类或 Ⅳ类标准,德州地区地下水中磷的超标率分别达 7.41%、62.96%和 40.74%。由此可见,德州地区地下水受到了一定程度的磷污染,应积极采取措施减轻或控制污染的趋势。

3 结论

本研究以德州地区地下水为研究对象,探讨了 TP、P-ortho、TDP 和 P-D-ortho 4 种形态磷的空间分布状况及来源,得出以下结论:

(1)整个研究区地下水 pH 变化较大(6.99~8.18),均值为 7.53,呈弱碱性。EC 较高,其平均值为 $2\,222.78 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,变化范围为 $770\sim 5\,530 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。EC 总体上从河流上游到下游呈明显阶梯状递增的趋势分布。由于该地区地下水位较浅,受蒸发量大的影响,埋深越浅的地下水,EC 越高。

(2)受地表水含磷污水下渗和人类活动等点源污染及农业非点源污染的影响,德州地区地下水中 4 种形态磷都存在着一定的空间差异,尤其以 P-ortho、TP 的空间分布差异最为明显,TP 的空间变异性大于 TDP;而 P-D-ortho 的空间变异性最小。

(3)TP 和 TDP 含量的空间分布整体上表现为从上游到下游逐渐降低的趋势;而到下游的庆云县又出现了部分高值区。P-ortho 出现了较明显的高值区,P-D-ortho 的空间分布整体上较均匀。TP 和 TDP 含量较高的点均为漳卫新河附近的地下水采样点,受漳卫新河含磷污水下渗以及人类活动的影响,其地下水 TP 和 TDP 的含量也较高。P-ortho 的高值区集中分布在禹城市境内,受农药、施肥等农业非点源污染影响较大。

(4)根据欧盟规定的饮用水中总磷酸盐的标准值

($0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和我国地表水环境质量标准(GB 3838—2002)的 Ⅲ类($0.02 < \text{TDP} < 0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)或 Ⅳ类($0.1 < \text{TDP} < 0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)标准,德州地区地下水中磷的超标率分别达 7.41%、62.96%和 40.74%。德州地区地下水已受到了一定程度的磷污染。

地下水质量与居民饮水安全及人类健康密切相关,同时地下水污染会直接影响水体生态环境。因此,研究德州地区地下水中磷的空间分布和来源具有十分重要的意义,对已污染的地下水,应积极采取措施减轻或控制污染的趋势。

致谢 中国科学院地理科学与资源研究所的柳强、张妍和赵广帅等在野外采样和室内分析试验过程中给予帮助,在此表示感谢!

参考文献

- [1] Bechmann M E, Berge D, Eggestad H O, et al. Phosphorus transfer from agricultural areas and its impact on the eutrophication of lakes—two long-term integrated studies from Norway[J]. Journal of Hydrology, 2005, 304(1-4): 238-250
- [2] Bowes M J, Smith J T, Neal C, et al. Changes in water quality of the River Frome (UK) from 1965 to 2009: Is phosphorus mitigation finally working?[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(18): 3418-3430
- [3] Sharpley A N, Robinson J S, Smith S J. Bioavailable phosphorus dynamics in agricultural soils and effects on Water-Quality[J]. Geoderma, 1995, 67(1-2): 1-15
- [4] 张洪, 单保庆, 尹澄清. 六叉河小流域不同景观结构中径流磷形态差异分析[J]. 环境科学学报, 2008, 28(3): 550-557
Zhang H, Shan B Q, Yin C Q. Phosphorus speciation in the runoff from different land uses in the Liuchahe watershed by Chaohu Lake[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(3): 550-557
- [5] Penn M R, Auer M T. Seasonal variability in phosphorus speciation and deposition in a calcareous, eutrophic lake[J]. Marine Geology, 1997, 139(1-4): 47-59
- [6] 孙宁波, 王宇庭, 孙春光, 等. 黄河三角洲水库底泥中氮、

- 磷特征及其与水体磷富营养化关系[J]. 青岛农业大学学报: 自然科学版, 2007, 24(4): 274-278
- Sun N B, Wang Y T, Sun C G, et al. Nitrogen and phosphorus characteristics in the reservoir sediments of Yellow River Delta and their relationship to the phosphorus eutrophication of the water[J]. Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science), 2007, 24(4): 274-278
- [7] Fadiran A O, Diamini S C, Mavuso A. A comparative study of the phosphate levels in some surface and ground water bodies of Swaziland[J]. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, 2008, 22(2): 197-206
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 243-250
- State Environmental Protection Administration(SEPA). Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods[M]. 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002, 243-250
- [9] 于文泉, 江文军, 朱先军. 三道屯地区地下水水质评价与分析[J]. 中国环境管理丛书, 2009(2): 32-34
- Yu W Q, Jiang W J, Zhu X J. Assessment and analysis of groundwater quality in the Area of Sandaotun[J]. China Environment Management, 2009(2): 32-34
- [10] 李志萍, 陈平货, 阴国胜. 污染河水中磷对浅层地下水的影 响[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2004, 34(3): 435-440
- Li Z P, Chen P H, Yin G S. Influence on shallow groundwater by phosphorus in polluted river[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2004, 34(3): 435-440
- [11] 张欣泉, 邓春梅, 魏伟, 等. 黄河口及邻近海域溶解态无机磷、有机磷、总磷的分布研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(4): 660-666
- Zhang X Q, Deng C M, Wei W, et al. The distribution of dissolved inorganic phosphorus, dissolved organic phosphorus, dissolved total phosphorus in the Yellow River estuary and adjacent water[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(4): 660-666
- [12] 王毛兰, 周文斌, 胡春华. 鄱阳湖区水体氮、磷污染状况分析[J]. 湖泊科学, 2008, 20(3): 334-338
- Wang M L, Zhou W B, Hu C H. Status of nitrogen and phosphorus in waters of Lake Poyang Basin[J]. Journal of Lake Sciences, 2008, 20(3): 334-338
- [13] Kowalczywska-Madura K, Goldyn R. Spatial and seasonal variability of pore water phosphorus concentration in shallow Lake Swarzędzkie, Poland[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184(3): 1509-1516
- [14] Zhu B, Wang Z H, Zhang X B. Phosphorus fractions and release potential of ditch sediments from different land uses in a small catchment of the upper Yangtze River[J]. Journal of Soils and Sediments, 2012, 12(2): 278-290
- [15] Neal C, Neal M, Leeks G J L, et al. Suspended sediment and particulate phosphorus in surface waters of the upper Thames Basin, UK[J]. Journal of Hydrology, 2006, 330(1-2): 142-154
- [16] Wu L, Long T Y, Cooper W J. Temporal and spatial simulation of adsorbed nitrogen and phosphorus nonpoint source pollution load in Xiaojiang watershed of three gorges reservoir area, China[J]. Environmental Engineering Science, 2012, 29(4): 238-247
- [17] Rajmohan N, Elango L. Nutrient chemistry of groundwater in an intensively irrigated region of southern India[J]. Environmental Geology, 2005, 47(6): 820-830
- [18] 黄红艳, 高扬, 曹杰君, 等. 上海市都市农业区域地下水磷素非点源污染特征研究[J]. 水土保持学报, 2010, 24(1): 101-104, 113
- Huang H Y, Gao Y, Cao J J, et al. Characteristics of phosphorus non-point source pollution on groundwater in urban agricultural region of Shanghai[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2010, 24(1): 101-104, 113
- [19] Zhao Q S, Feng J, An L S, et al. Shallow groundwater quality evolution in Dezhou City[J]. Journal of Jilin University Earth Science Edition, 2010, 40(5): 1075-1082
- [20] Zhao Q S, Feng J, An L S, et al. Deep groundwater water quality evolution in Dezhou City[J]. Scientia Geographica Sinica, 2009, 29(5): 766-772
- [21] 孙振江, 王怀福. 德州市地下水开采对生态环境的影响及对策[J]. 地下水, 2009, 31(4): 30-32, 79
- Sun Z J, Wang H F. Influences and countermeasure to ecological environment Dezhou groundwater mining creates change and countermeasure[J]. Groundwater, 2009, 31(4): 30-32, 79
- [22] 王东云, 杨传静, 杨秀芹. 德州市安全合理利用地下水的主要措施[J]. 山东水利, 2010(10): 13, 16
- Wang D Y, Yang C J, Yang X Q. The main measures of safe and rational use of groundwater in Dezhou[J]. Shandong Water Resources, 2010(10): 13, 16
- [23] Yu X, Zhang X J, Liu X L, et al. Phosphorus limitation in biofiltration for drinking water treatment[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2003, 15(4): 494-499
- [24] Risk assessment phosphorus general information chemistry. Expert group on vitamins and minerals 2003[EB/OL]. [2003]. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.194.9271>
- [25] 史丽琼. 滇池水体及表层沉积物-水界面各形态磷分布特征研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011
- Shi L Q. Study on distribution characteristics of different phosphorus pools in water body and surface sediments of Dianchi Lake[D]. Kunming, Kunming University of Science and Technology, 2011
- [26] EPA. Determination of phosphorus by semi-automated colorimetry[EB/OL]. http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/methods_index.cfm
- [27] 宋献方, 刘相超, 夏军, 等. 基于环境同位素技术的怀沙河流域地表水和地下水转化关系研究[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37(1): 102-110

- Song X F, Liu X C, Xia J, et al. The study of interaction between surfacewater and groundwater using environmental isotope technology in Huaisha River Basin[J]. Science in China (Series D: Earth Sciences), 2007, 37(1): 102–110
- [28] 杜中, 李占斌, 李鹏, 等. 稳定同位素示踪洛惠渠灌区水盐运动研究[J]. 人民黄河, 2009, 31(2): 63–65
Du Z, Li Z B, Li P, et al. The study of stable isotope for water and salt movement in Luohui Irrigation[J]. Yellow River, 2009, 31(2): 63–65
- [29] 李壮, 马震, 孙瑞华. 鲁北平原含水系统划分及地下水循环条件研究[C]//地质与可持续发展——华东六省一市地学科技论坛文集. 济南. 2003: 95–98
Li Z, Ma Z, Sun R H. Division of water - bearing system and study on underground circle condition in LuBei Plain[C]. The Geology and Sustainable Development—Earth science technology forum in the East China. Jinan. 2003: 95–98
- [30] 马震, 段永侯. 山东鲁北平原地下水资源与可持续利用[J]. 水文地质工程地质, 2005(2): 1–10
Ma Z, Duan Y H. Sustainable utilization of groundwater resource in the Lubei plain of Shandong Province[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2005(2): 1–10
- [31] 冯娟. 开采条件下德州地区地下水水质演化研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011
Feng J. The research on groundwater quality evolution under exploitation conditions in Dezhou[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011
- [32] 杨丽芝, 张光辉, 刘中业, 等. 鲁北平原地下水同位素年龄及可更新能力评价[J]. 地球学报, 2009, 30(2): 235–242
Yang L Z, Zhang G H, Liu Z Y, et al. Isotope age of groundwater in Lubei Plain and an evaluation of its renewable capacity[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2009, 30(2): 235–242
- [33] USGS-NAWQA. Water Quality in Southern Florida-Major Findings[EB/OL].
http://pubs.usgs.gov/circ/circ1207/major_findings.htm
- [34] Summary table for evaluation of drinking water quality goals[EB/OL]. http://www.swrcb.ca.gov/rwqcb5/water_issues/drinking_water_policy/summary_table.pdf
- [35] 姜翠玲, 夏自强, 刘凌, 等. 奎河污灌区的氮、磷污染[J]. 环境科学, 1997, 18(3): 23–25
Jiang C L, Xia Z Q, Liu L, et al. Pollution of nitrogen and phosphorus in the region of Wastewater Irrigation along Kui River[J]. Environmental Science, 1997, 18(3): 23–25

Faculty positions: Center for Agricultural Resource Research, Chinese Academy of Sciences

The Center for Agricultural Resource Research (CARR), the Institute of Genetics and Developmental Biology (IGDB), Chinese Academy of Sciences, invites applicants for several research group leader positions.

CARR is one of the research organizations in Chinese Academy of Sciences (CAS). We seek nominations and applications from individuals who have expertise and a record of accomplishment in research areas related to ecology, agro-hydrology, agro-biology, crop genetics and breeding, and agro-informatics. The successful candidates for the research group leader positions will be expected particularly to farmland water transfer and development of water saving technologies, farmland related groundwater management and hydrochemistry, hydrology, agricultural water resource management, remote sensing application in agriculture, soil microbiology, agro-ecosystems, plant physiology of drought tolerance, and molecular genetics and breeding to address fundamental and application agricultural questions.

The appointment of all positions will be at Principal Investigator (full professor) level. Candidates are expected to hold a Ph.D. degree and postdoctoral experience. Start-up package will be accompanied by either the “One-Hundred Talents Program of CAS” (minimal four-year postdoctoral required.) or the “One-Thousand Youth Talents Program of China” (three-year postdoctoral required.). Very compatible Salary, benefits, and research funding will be provided based on the qualifications of selected candidates. More information about CARR can be found at <http://www.sjziam.cas.cn>.

Interested candidates should submit a cover letter, curriculum vitae, representative publications, a statement of research experiences and interests as well as the names and contact information of two referees to:

Dr. Yibo Han, or Chunsheng Hu, Co-Chair of the Research Committee
Center for Agricultural Resource Research
Institute of Genetics and Developmental Biology
Chinese Academy of Sciences
Shijiazhuang, Hebei 050022, China
E-mail: ybhan@genetics.ac.cn or cshu@sjziam.ac.cn