

廖磊, 何江涛, 曾颖, 等. 柳江盆地浅层地下水硝酸盐背景值研究[J]. 中国地质, 2016, 43(2): 671–682.

Liao Lei, He Jiangtao, Zeng Ying, et al. A study of nitrate background level of shallow groundwater in the Liujiang Basin[J]. Geology in China, 2016, 43(2): 671–682(in Chinese with English abstract).

柳江盆地浅层地下水硝酸盐背景值研究

廖磊 何江涛 曾颖 彭聪 黄德亮

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要:为探索地下水硝酸盐背景值获取方法,文章以柳江盆地为研究对象,在对比分析国内外研究方法的基础上,首先采用绝对含量和毫克当量百分位数双因子法从宏观上剔除硝酸盐异常数据,然后再利用层次聚类分析结合主成分分析法,分析地下水水化学特征及识别异常分类,进一步剔除异常数据。最后剩余数据进行分布类型检验,采用浓度累计频率法确定地下水硝酸盐背景值范围。研究表明,绝对含量和毫克当量百分位数双因子法虽然不能完全剔除异常值,但可为后续层次聚类分析异常识别减少异常信息和子集;层次聚类分析法注重对各亚类的水化学特征分析来识别异常数据,具有识别人为异常和天然异常的优势。对比分析常用的数理方法计算表明,2种方法结合,更能有效识别异常,计算出的地下水硝酸盐背景值更合理。异常数据剔除分析表明,柳江盆地浅层地下水硝酸盐异常与农业化肥的超量施用和居民生活污水与垃圾粪便的下渗污染具有密切的关系。

关键词:硝酸盐;背景值;地下水;层次聚类分析;柳江盆地

中图分类号:P 641.69 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2016)02-0671-12

A study of nitrate background level of shallow groundwater in the Liujiang Basin

LIAO Lei, HE Jiang-tao, ZENG Ying, PENG Cong, HUANG De-liang

(School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The method of calculating groundwater nitrate background level was explored in Liujiang Basin as a research object. Based on a comparison and analysis of methods adopted both in China and abroad, the authors firstly used an absolute concentration and milliequivalent percentile double factors method to eliminate outliers macroscopically, and then employed hierarchy clustering analysis combined with principal component analysis to investigate hydrochemical characteristics and identify anomaly category for further candidate selection. The last remaining data were examined for distribution type with the range of groundwater nitrate background level being determined by the cumulative frequency method. The results show that, although the absolute concentration and milliequivalent percentile double factors method cannot completely eliminate outliers, it helps to reduce abnormal information and subset for subsequent hierarchical clustering analysis identifying outliers. Hierarchical clustering analysis method takes

收稿日期: 2015-04-17; 改回日期: 2015-06-23

基金项目: 中国地质调查局国土资源大调查项目(1212011121170)及环保公益项目(201409029-2)联合资助。

作者简介: 廖磊, 男, 1991年生, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤地下水污染控制与修复; E-mail: Leiz91@163.com。

通讯作者: 何江涛, 男, 1974年生, 副教授, 主要研究方向为土壤地下水污染控制与修复; E-mail: jthe@cugb.edu.cn。

advantage of identification of artificial and natural anomaly in that it emphasizes groundwater hydrochemical characteristics analysis. Compared with the mathematical methods, it is more efficient to identify outliers and more reasonable to calculate groundwater nitrate background level by using the two methods in combination. The outliers analysis shows that the high nitrate content in shallow groundwater is closely related to overuse of agricultural fertilizer and living sewage and faeces infiltration in Liujiang basin.

Key words: nitrate; background level; groundwater; hierarchy clustering analysis; Liujiang basin

About the first author: LIAO Lei, male, born in 1991, master candidate, engages in the study of soil and groundwater pollution control and restoration; E-mail: Leiz91@163.com.

Fund Support: Supported by China Geological Survey Project (No. 1212011121170); Environmental Public Welfare Project (No. 201409029-21).

1 引言

自从20世纪50—60年代人类大范围使用化肥以来,全球地表和地下水中硝酸盐的含量急剧增加,大量的陆地氮输入使得天然氮循环发生了改变,人类氮源的输入严重超出生物氮的固定,全球氮肥严重影响到了地下水水质,尤其是农灌区地下水中高硝酸盐已非常普遍^[1-3]。

如何科学合理的确定地下水中硝酸盐背景值是判别地下水是否遭受氮污染及污染程度的基础。早在1975年康纳等人提出“环境背景值”这一概念,各国陆续的开展背景值研究工作。吉林省、第二松花江流域、河北平原浅层地下水、石河子市、北京市永定河冲洪积扇、上海市浅层地下水、塔里木盆、珠江三角洲、河套平原等相继开展了背景值研究工作,使中国的背景值相关研究工作达到一定水平^[4-10]。欧盟1999年资助了“欧洲含水层天然背景水质:含水层基础管理”项目(BaSeLiNe),建立标准化的天然地下水背景值定义和获取方法用于欧盟水框架指令的实施^[11]。欧洲12国的相关机构通过已获取的地下水背景值与现状地下水水进行对比,便于进行地下水管理的研究^[12]。

但是,地下水环境背景值概念和含义仍存在着争议^[13]。严格意义上的不受人类活动影响的天然环境已极少存在,笔者认为,地下水环境背景值应该体现,在现代大范围农业工业活动大面积影响地下水之前,未发生急剧性变化地下水水质。地下水赋存于地下岩土中,并与岩土进行着长期的相互作用,岩土中的可迁移组分因此进入水中,地下水水质在发生动态变化。同时,地下水通过补给和排泄过程与外界发生着广泛的联系,因而,其水质反映着特定环境的特点^[14]。地下水环境背景值是一个有

相对性的概念,它指的是人类正常活动产生的轻微影响到影响加剧突出的变化作为背景值的界限。此外,以往的地下水背景值研究更多的单纯从数理统计角度出发,从数据本身的分布特征分析识别异常,忽视地下水水化学演化规律和水化学特征,而使得背景值的可靠程度偏低。国内多位学者通过对地下水水化学演化规律和水化学特征分析,探索影响地下水组分的成因分析^[15-17]。根据成因分析识别异常的人为活动和天然因素引起的异常。本文以柳江盆地为研究对象,开展了浅层地下水水质调查,对柳江盆地硝酸盐背景进行专门研究,运用数理方法结合地下水的水化学方法探索地下水硝酸盐背景值建立方法。

2 研究区概况

柳江盆地位于燕山山脉的东部,濒临渤海(图1)。该区地势北高南低,西高东低。柳江盆地以石门寨镇为中心,位于秦皇岛北28 km,属抚宁县管辖,地理坐标东经119°30.00′~119°45.00′,北纬40°00.00′~40°10.00′。

柳江盆地内分布着第四系孔隙潜水和碳酸盐岩裂隙溶洞水,具有较大的储水空间、盆地基底为山海关变质花岗岩。由山海关变质花岗岩和燕山期花岗岩构成了盆地四周的相对隔水边界,使柳江盆地构成了一个完整封闭的储水构造。松散岩类孔隙水分布在石河、汤河主、支流的河谷中,石门寨、驻操营、汤河流域山口子以南等地第四系含水层大面积展布。含水层特点是孔隙大,结构松散,富含孔隙水,但因沉积部位、成因类型、含水层岩性、厚度和结构不同,各地富水性有明显的差异。碳酸盐岩类裂隙溶洞水主要分布在大石河、汤河主干及主要支流的河谷中及其两侧丘陵区域。碳酸

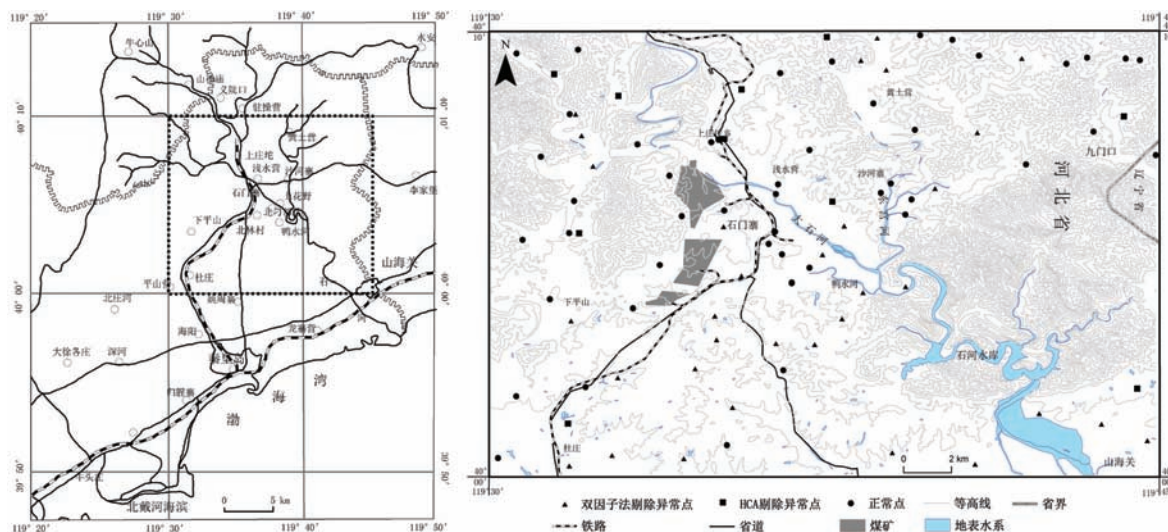


图1 柳江盆地地理位置图

Fig.1 Location of Liujiang Basin

盐岩内部发育着大小不同的溶洞、溶孔和纵横交错的溶蚀裂隙,为地下水的运移和储存提供了良好的空间条件,富水性较强。柳江盆地浅层地下水中第四系孔隙潜水和碳酸盐岩裂隙溶洞水之间水力联系密切,本文背景值研究针对浅层地下水,故不区分第四系孔隙潜水和碳酸盐岩裂隙溶洞水进行分别研究。

地下水的主要补给形式有:降雨渗入补给、河流的渗入补给、灌溉回归水的渗入补给等。区内基岩裸露,植被稀疏,河谷地带松散砂卵石层,具有良好的入渗条件,地表水、地下水水力联系密切。本区形成了南北向不同独立的山间汇水小盆地。在盆地内,地下水由四周向盆地中间运动汇集,继而向下游运动。

据报道,秦皇岛地区地下水硝酸盐超标率大和污染严峻^[18-20]。在影响地下水硝酸盐各种因素中,农田种植对地下水硝态氮含量影响最大^[18,21]。柳江盆地完整封闭的储水构造特征确保了影响地下水的主要因素全部来自于盆地内部活动的影响和地下水硝酸盐的污染特征,使地下水硝酸盐背景值研究更具有代表性和典型性。2013年在柳江盆地开展水文地质调查和水质采集工作,共采集了91组地下水水样,见图1。地下水取样点主要为日常使用民用水井,先抽水,待水位恢复后定深度取样。地下水的水温、pH、电导率、透明度、浊度等水质参数现场通过美国Eureka Manta便携式水质监测仪进行

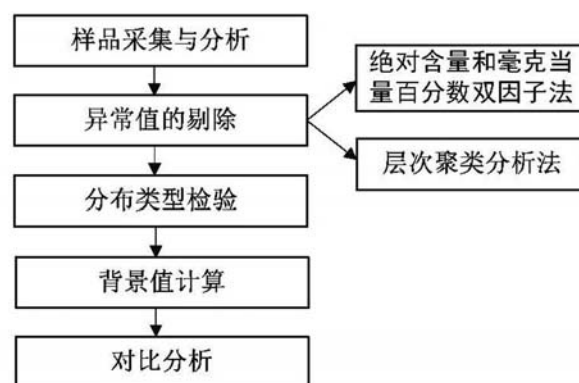


图2 地下水硝酸盐背景值计算流程图

Fig.2 Groundwater nitrate background level calculation procedure diagram

测定。用于金属离子分析的样品采用1:1 HNO₃酸化至pH值小于2,用于阴离子分析的样品未酸化。样品采集后立即用封口胶密闭封存,样品储存于低温保温箱中。

样品均送至中化地质矿山总局河北地质勘查院化工地质矿山第一实验室测试,测试方法为国家标准规定的方法,其常量元素的测定主要用的容量法。

3 背景值研究方法

3.1 常用方法概述

地下水背景值研究的方法以往主要有类比法、历时曲线法、数理统计法、剖面图法、变差曲线法和趋势分析法等。在实际应用中,常用方法有:类比

法、历时曲线法、数理统计法^[19, 22-24]。类比法是将与污染区的地质、地貌、水文地质条件等地下水形成条件相似的未污染区域作为研究对象,确定其地下水背景值作为污染区域的地下水背景值^[22]。类比法无法体现空间差异性^[9]。历时曲线法是系统收集研究区域内长序列的水质观测资料,在不考虑测试水平等因素的前提下,研究其历史变化特征。该方法对趋势分析样点的代表性要求较高^[22]。数理统计法在识别异常数据之后不能区分天然异常和人为污染,要结合水化学特征分析^[10, 24]。

通过国内外最新文献调研,许多学者运用模拟法、同位素法和层次聚类分析法等进行地下水背景值研究。模拟法运用公式、模型等分析出硝酸盐的渗入特征和深度,然后计算和模拟出硝酸盐到达地下水的時間^[25-27]。英国地调局称这个时间为“时间炸弹”^[27]。这种模拟法在计算地下水硝酸盐背景值的准确度不高。同位素法主要运用氡测定地下水年龄,利用古水反映天然地下水水质^[25, 28]。同位素法对于浅层地下水背景值的研究尚欠缺。层次聚类分析法将地下水数据分成不同类,分析不同类的地下水水化学特征,识别和剔除异常值,再获取地下水的背景值^[29-31]。层次聚类分析法注重对各集群的水化学分析。

3.2 研究思路

由于硝酸盐是地下水污染的敏感标志,也是最常见的污染成分,地下水硝酸盐的含量通常较低^[32]。因此,第二松花江流域地下水环境背景值研究中最先确定用 $\text{NO}_3^- - \text{N} > 20 \text{ mg/L}$ 作为地下水污染的界限值,后来推广到吉林全省^[4, 32]。而硝酸盐作为污染的敏感因子,不仅要充分考虑硝酸盐的含量,也注意水化学场的稳定性。在低TDS地下水中 $\text{NO}_3^- - \text{N} < 20 \text{ mg/L}$,但其毫克当量百分数超过了25%,硝酸盐成为地下水中的主要组分,地下水的水化学类型则发生了变化^[32]。根据地下水中硝酸盐一般特性和柳江盆地地下水受硝酸盐影响的普遍性,运用地下水硝酸盐的绝对含量和毫克当量百分数双因子法(双因子法)从宏观上识别和剔除一些明显受到硝酸盐污染的地下水。虽然该法不能完全剔除受到硝酸盐影响的地下水,可为后续的层级聚类分析(HCA)进行相似度聚类减少干扰信息。

经过宏观初步剔除受硝酸盐污染的地下水采

样点后,再采用层次聚类分析(HCA)进一步进行异常值的分析。层次聚类分析(HCA)是一种数据驱动技术,是区分水质类别(水化学相)的多元统计方法^[29-31]。HCA在已经广泛的运用到了地下水和地表水水质在时间和空间上的研究^[30, 33-34]。

HCA对数据进行对数变换,并进行标准化处理,再计算欧氏距离的平方(E^2)。

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} ; E^2(i, k) = \sum_{j=1}^n (z_{ij} - z_{kj})^2$$

式中: z_{ij} — i 取样点的 j 变量的 z 分数值, x_{ij} — j 变量在 i 取样点的值, $\bar{x}_j$ — j 变量的平均值, s_j — j 变量的中位数的标准偏差, z_{ij} , z_{kj} —取样点 i 、 k 的变量 j 的 z 得分。

运用HCA的离差平方和法(Ward's linkage rule)进行相似度聚类。离差平方和法是基于方差分析,强调同类事物的内部差异很小,而不同类之间的差异应该很大,突出强调类型区内部的同质性^[31, 35]。再结合主成分分析分析各个类的水化学特征,识别剔除受人为影响的类。在数据异常值剔除之后,根据不同的分布类型进行背景值计算。研究的天然背景浓度和阈值主要是为了从背景数据集区分天然异常和人为污染^[34]。

根据上述方法计算出的地下水硝酸盐背景值与常用的数理统计方法进行对比分析与验证。常用的数理统计方法主要有:平均值加减2倍标准差法(平均值 $\pm 2\sigma$)、中位数加减2倍绝对中位差法(中位数 $\pm 2\text{MAD}$)、累计频率曲线图解法(GICPD)和迭代平均值加减2倍标准差法(I2 σ)。上述常用的数理方法都有其相应的优缺点,数理统计得出的阈值与层次聚类分析各类分析对比,可以更加准确的获取到地下水中硝酸盐背景值。

据上述分析,本文确定的地下水硝酸盐背景值计算流程图,如图2所示。

4 结果与讨论

4.1 异常数据的剔除

4.1.1 绝对含量和毫克当量百分数双因子法

根据地下水硝酸盐的一般特性和柳江盆地地下水受硝酸盐影响的普遍性,运用绝对含量和毫克当量百分数双因子法(双因子法)识别剔除异常值,即地下水硝酸盐含量超过88 mg/L或毫克当量百分

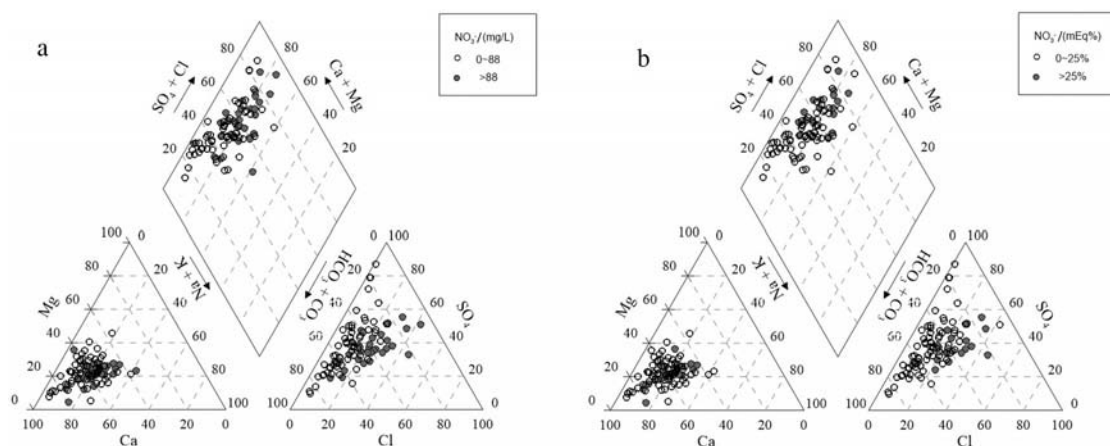


图3 地下水Piper三线图

a—NO₃⁻含量;b—NO₃⁻毫克当量百分数

Fig.3 Groundwater piper trilinear diagram:

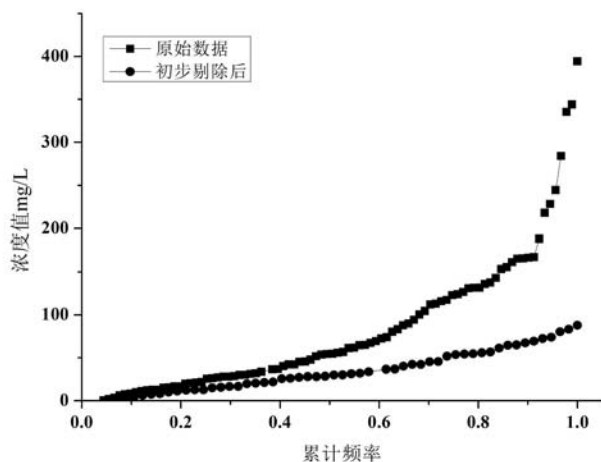
a—the concentration of NO₃⁻; b—the milliequivalent percentile of NO₃⁻

图4 地下水硝酸盐的原始数据和双因子法初步剔除后数据的累积频率曲线对比图

Fig.4 The cumulative frequency curve comparison graph of groundwater nitrate raw data and data after preliminary excluding by double factors method

数超过25%,则认为该点地下水已经受到了硝酸盐的污染。在研究区地下水水样中,硝酸盐含量超过88 mg/L或毫克当量百分数超过25%的有34组,占37.4%。

由图3可知,地下水中阳离子在左侧三角形中分布相对集中,优势离子以Ca²⁺显著,其毫克当量百分比主要在40%和90%,Na+K毫克当量百分比基本上在40%以下,超过25%成为主要阳离子的水样点比较少,阴离子的主要的优势离子为HCO₃⁻和

SO₄²⁻。因此,柳江盆地地下水水化学类型以HCO₃⁻—SO₄—Ca—Mg为主。硝酸盐含量超过88 mg/L和毫克当量百分数超过25%的点主要分布在菱形的左上部分,高硝酸盐水的主要水化学类型为SO₄(HCO₃, Cl)—Ca(Mg)型水,而在Cl⁻含量相对较高取样点基本上为高硝酸盐水,也就说硝酸盐影响大的区域地下水阴离子SO₄²⁻和Cl⁻相对较高。

根据累计频率曲线上的拐点反映了地下水硝酸盐可能受到不同控制因素的影响而引起的异常^[36]。从图4可以看出,地下水硝酸盐的原始数据的累积频率曲线存在着明显的阶跃式拐点,说明柳江盆地地下水硝酸盐受到多个因素的影响。经过硝酸盐双因子法初步剔除后,累积频率曲线上最大的拐点以外的数据被剔除。从图1可以看出,双因子法初步剔除的异常点主要分布在地势较为平坦的盆地中部位置,该区域人口居住密集,农业种植广泛,相应的地下水受影响程度较高。虽然利用双因子法不能完全的剔除掉受到硝酸盐污染的采样点,从宏观上剔除明显受到硝酸盐污染的采样点,便于后续进一步进行异常剔除,也为后续的层次聚类分析(HCA)减少了异常信息和子集,使得层次聚类分析(HCA)各集群的更具有代表性。

4.1.2 层次聚类分析和主成分分析

层次聚类分析(HCA)先要选取合适的变量进行分析。选取过多变量会使HCA的子集过小,而对缺失某些变量的采样点在HCA运算过程中会被当

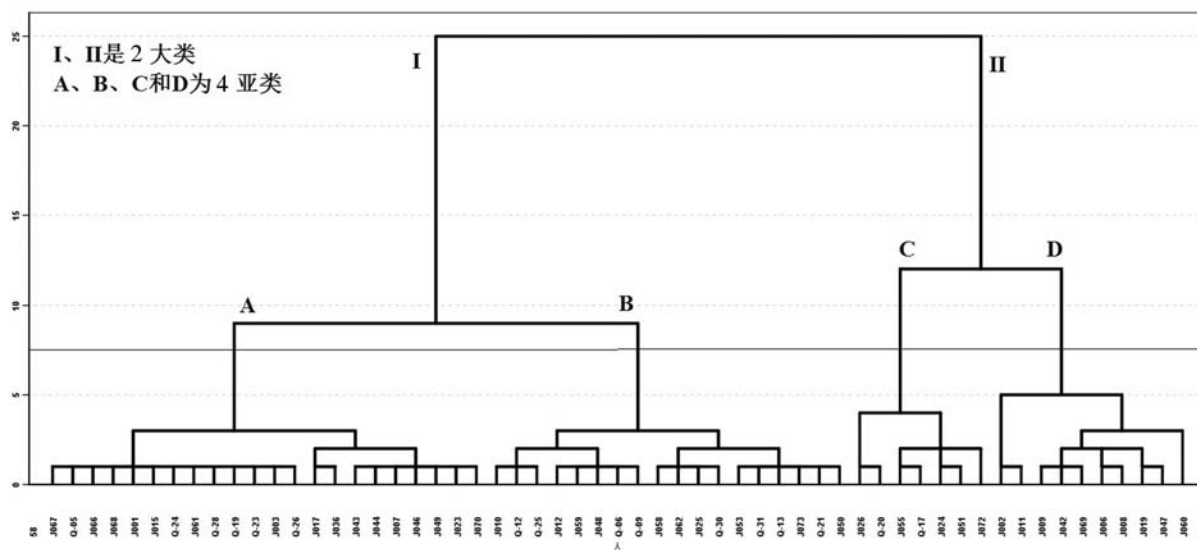


图5 HCA树状图

Fig.5 The dendrogram of hierarchical clustering analysis

作异常点剔除。变量选择过少则HCA的结果则不能准确地说明地下水水质和演化过程^[28]。结合柳江盆地地下水采样状况和水化学特征,最大化利用采样点数据进行HCA分析,选取K、Na、Ca、Mg、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、Cl、 NO_3^- 、pH和TDS 10个变量作为HCA的变量。HCA分析中选取主要组分和主要指标分析地下水水化学演化规律和水化学特征,探索出影响地下水组分的成因分析。通过野外调查,柳江盆地地下水硝酸盐污染的主要因素为化肥的过量施用、居民生活污水与垃圾粪便的下渗污染等,这些主要影响因素与K、 SO_4^{2-} 、Cl等主要离子有着密切的关系,选取K、 SO_4^{2-} 、Cl等变量进行HCA分析有利于分析硝酸盐污染。

HCA使用离差平方和法根据分割距离欧氏距离的平方把数据分成不同数量的集群,见图5。由树状图,HCA先将总体样本数据分成了I和II两个主要的水质类型。I类中有40组水样,占总样本数的70.2%,I类又分为A和B两亚类。II类中有水样17组,占总量的29.8%,II类又分为C和D两亚类。

HCA运用离差平方和法区分出的I和II两类,II类TDS中位数特征值是I类的2倍,II类各主要离子中位数特征值浓度均远高于I类,I和II两类的主要水化学类型分别为 HCO_3^- - SO_4^{2-} -Ca和 SO_4^{2-} - HCO_3^- -Ca-Mg,见表1和图6。根据I类和II类的水化学特征,I类主要反映受大气降雨和微弱的水岩作用控

制的补给区低TDS的浅层地下水,各主要离子的浓度均相对较低。II类中各离子浓度相对较高,主要径流区或者径流-排泄区地下水水岩作用较为强烈的中高TDS的地下水。II类中 SO_4^{2-} 集中特征值较I类高出数倍,说明II类中部分地下水采样点受研究区煤层的影响和较强的水岩作用。II类中Cl⁻和 NO_3^- 相对较高,反映了II类中的采样点可能受到了人为活动的影响。

I类区分出来的A和B 2个亚类,这两亚类的主要水化学类型均为 HCO_3^- - SO_4^{2-} -Ca,对比A和B 2个亚类各主要变量,易发现B亚类中TDS普遍高于A亚类, HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 离子的含量在B亚类也普遍高于A亚类,A亚类为低TDS地下水,B亚类为中低TDS地下水。II类区分出的C和D两个亚类,而这2亚类的主要水化学类型分别为 SO_4^{2-} - HCO_3^- -Ca和 HCO_3^- - SO_4^{2-} -Ca-Mg。C亚类中的 SO_4^{2-} 和TDS在四个亚类中为最高,为中高等TDS地下水。而D亚类中的Cl⁻和 NO_3^- 含量最大,D亚类TDS与B亚类比较相近,均为中低TDS地下水,但是D亚类中Cl⁻和 NO_3^- 含量相对高出许多,说明D亚类存在着一定的异常性,见表1和图7。

根据 NO_3^- 的累计频率曲线,易发现存在着2个拐点,分别在 NO_3^- 浓度为49.0 mg/L和59.0 mg/L处。D亚类主要分布在累计频率曲线图解法的阈值之外,说明D亚类地下水 NO_3^- 存在着异常,A亚类、

表1 HCA 各类中位数特征值
Table 1 The categories of median concentrations in hierarchical clustering analysis

分类	数量	K	Na	Ca	Mg	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃	TDS	pH 值
I	40	1.9	10.5	58.9	10.5	140.4	15.6	57.0	27.5	271.2	7.5
II	17	4.4	31.9	97.8	27.2	224.5	26.9	178.7	53.7	554.4	7.3
A	22	1.8	10.3	42.5	8.6	92.8	12.8	46.1	26.6	204.7	7.5
B	18	2.0	11.6	85.8	16.3	222.1	17.0	72.9	28.9	355.4	7.5
C	7	4.1	61.2	129.1	36.5	275.8	22.7	272.2	15.6	706.3	7.3
D	10	11.2	28.5	88.2	26.3	203.8	29.8	94.0	68.3	488.8	7.3

注:除pH值,其他组分单位为mg/L。

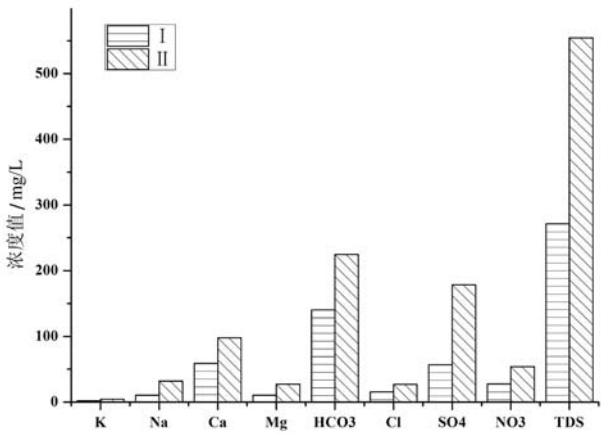


图6 I类与II类各离子浓度对比图
Fig.6 The ion concentration comparison diagram of class I and class II

B亚类和C亚类主要分布在59.0 mg/L之下。累计频率曲线图解法的阈值与HCA分析的异常亚类基本相符,见图8。

运用主成分分析分析柳江盆地浅层地下水的主要影响因素。主成分分析取特征值大于1和旋转迭代的最大方差法,最大化主成分的方差是为了找出能说明地下水水化学进程的因素^[37]。主成分分析对进行HCA的57组数据进行分析,2个主要成分所解释的方差的累积贡献率为67.1%,代表了57组数据的大部分信息,见图9。成分1主要的正得分变量有TDS、SO₄²⁻、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺和HCO₃⁻,得分为负的仅有NO₃⁻和pH值且负影响非常微弱,表明成分1代表着地下水水岩作用的程度。成分2主要的正得分变量为NO₃⁻和Cl⁻,pH值为主要的负得分,TDS、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺和HCO₃⁻正得分较小且正影响非常微弱,这说明成分2代表着人为因素对地下水的影响

程度。

根据4亚类采样点位置图图10可知,A亚类和B亚类主要分布在基岩山区及其边缘,人为活动影响相对较弱。C亚类的采样点主要分布在煤矿区附近或者矿坑水排水渠附近。D亚类的采样点均分布在地势较为平坦的地区,而该类地区人口居住相对密集,农业种植广泛。结合HCA各个集群的数据特征和主成分分析的分析结果,推断HCA的四个亚类地下水的主要影响因素。A亚类代表着补给区低TDS地下水主要接受大气降水的影响,存在着较弱水岩交换作用。B亚类地下水水质主要是受到水岩作用的影响,中等TDS。C亚类地下水主要是受到研究区南北走向的煤层的影响,化学特征表现为高SO₄²⁻和TDS,煤层中硫铁矿的氧化为主要形成机制^[38]。D亚类中的地下水水质主要是受到人为活动的影响,农业化肥的过量施用、居民生活污水与垃圾粪便的下渗污染和其他人类活动影响使得地下水中NO₃⁻和Cl⁻含量异常增高。根据2013年柳江盆地野外调查分析,初步可判断地下水水中的NO₃⁻和Cl⁻的异常增高可能来自于研究区居民生活污水与垃圾粪便的下渗污染,而NO₃⁻、K⁺和SO₄²⁻含量相对较高,与研究区广泛的农业种植施氮肥、硫酸钾等肥料的密切影响。综上,可以确定D亚类异常为人为影响导致,应予以剔除。

4.2 背景值计算

在数据异常值剔除之后,判断数据所服从的分布类型,运用夏皮洛-威尔克检验(Shapiro-Wilk)、柯尔莫哥洛夫-斯米尔诺夫(Kolmogorov-Smirnov)法、偏度峰度法以及Q-Q图法对比试算和综合判断,上述方法均能判断硝酸盐数据的分布类

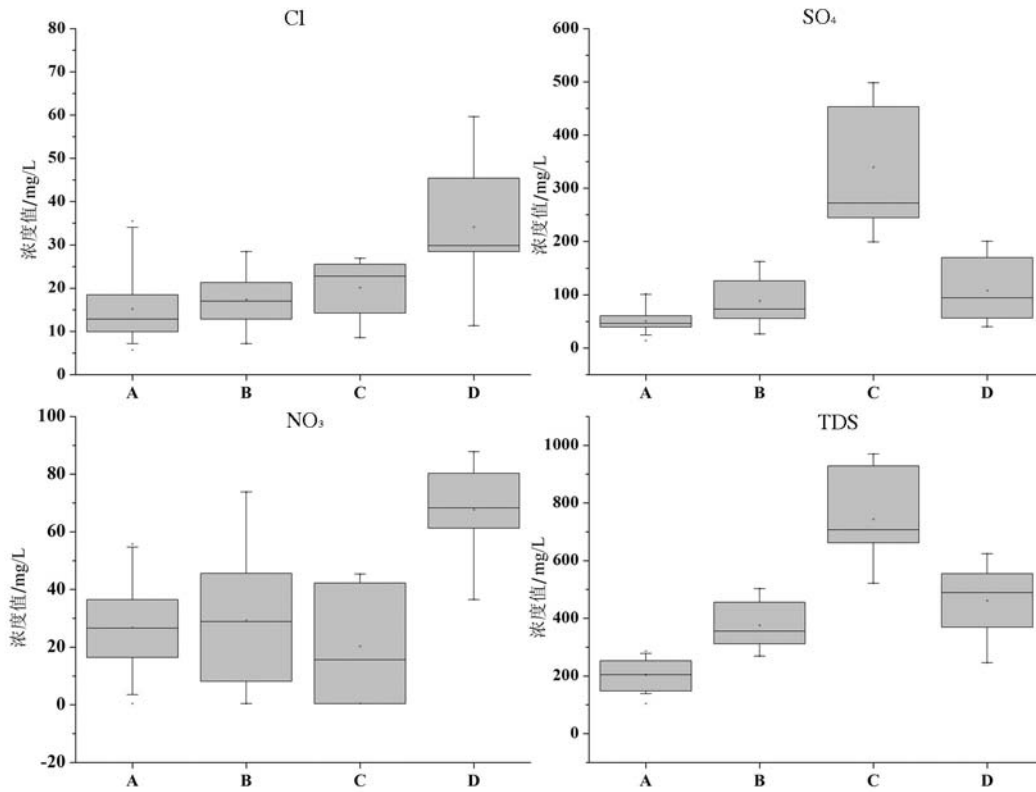
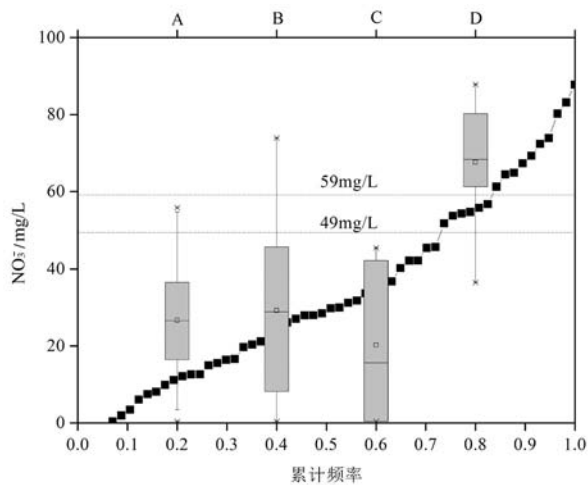
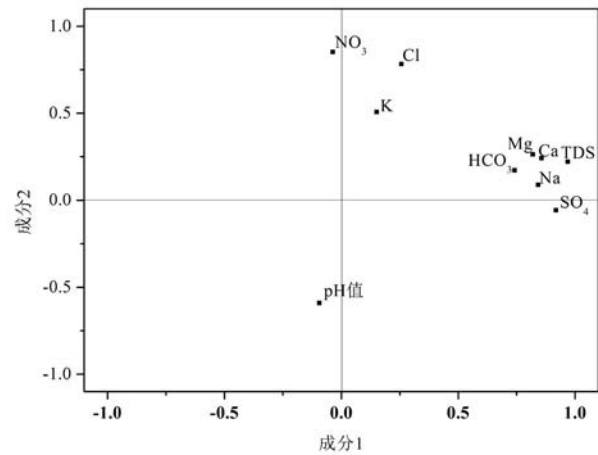
图7 4亚类Cl、SO₄、NO₃和TDS的箱型图Fig.7 The box figure of Cl, SO₄, NO₃ and TDS of four subclasses图8 NO₃⁻累计频率曲线图和4亚类箱型图Fig.8 The cumulative frequency curve and four subclasses box figure of NO₃⁻

图9 旋转最大方差法荷载图

Fig.9 Varimax-rotated loadings plot of PC1 versus PC2

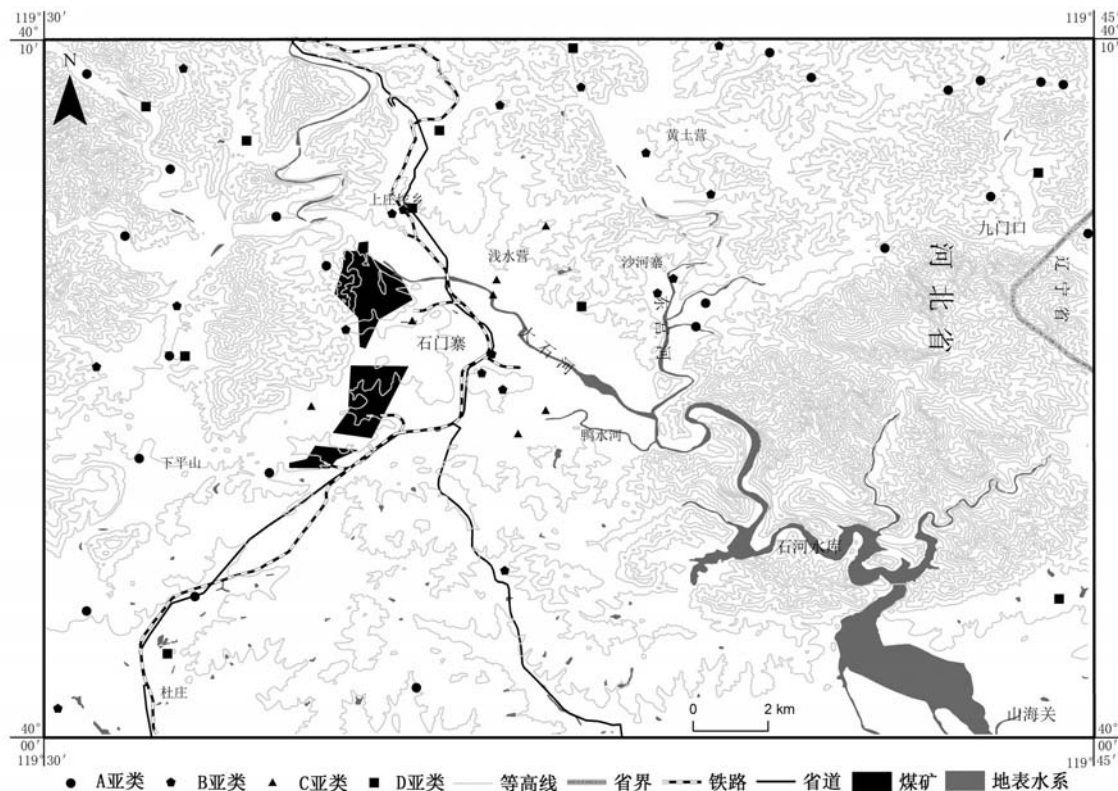


图10 HCA 4亚类采样点位置图

Fig.10 Location of sampling sites of HCA four subclasses

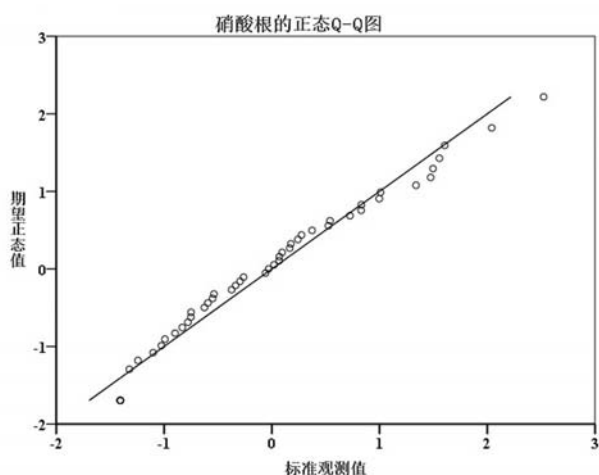


图11 异常值剔除后的数据Q-Q图

Fig.11 The Q-Q plots after eliminating outliers

型。拟推荐 Kolmogorov-Smirnov 法和 Q-Q 图法进行综合验证数据的分布类型。Kolmogorov-Smirnov 法是一种拟合优度的检验方法, Q-Q 图法

通过 Q-Q 图直观地判断数据的分布类型。取显著性水平 α 值为 0.05, 运用 SPSS19 (中文版) 选择硝酸盐数据进行 Kolmogorov-Smirnov 法检验是否满足正态分布, 计算出 z 值为 0.6, P 值为 0.84 > 0.05, 不拒绝原假设, 认为数据服从正态分布。根据经异常值剔除后硝酸盐数据的正态 Q-Q 图, 图上的点近似地在一条直线附近, 可以判断数据服从正态分布, 见图 11。综上, 经异常值剔除后的硝酸盐数据服从正态分布。

英国和美国在进行地下水背景值研究时取 95 百分位数作为背景值上限^[24, 39]。95 百分位数是在统计基础上确定数据一般趋势和分离异常值^[24]。本文取 95 百分位数 56.4 mg/L 作为柳江盆地地下水硝酸盐的背景值上限, 其中位数特征值为 26.1 mg/L。

根据黄天明等人运用氡同位素法得出唐山地区地下水硝酸盐背景值阈值为 14.4 mg/L^[25]。而柳江盆地地区地下水硝酸盐背景浓度远高于唐山地区, 这一点与王玲等人研究环渤海地区地下水硝酸盐氮时提出的秦皇岛地区硝酸盐浓度大于唐山地区

表2 各背景值计算方法的对比
Table 2 Comparison of various methods for calculating background level

方法	中位数特征值	背景值上限
平均值 $\pm 2\sigma$	49.8	166.2
中位数 $\pm 2\text{MAD}$	42.2	131.9
$I2\sigma$	28.2	67.6
GICPD	28.2/45.6	67.6/160.1
双因子法+HCA	26.1	56.4

注:平均值 $\pm 2\sigma$ 为平均值加减2倍标准差法;中位数 $\pm 2\text{MAD}$ 为中位数加减2倍绝对中位差法; $I2\sigma$ 为迭代平均值加减2倍标准差法;GICPD为累计频率曲线图解法;双因子法+HCA为双因子法和HCA结合剔除异常后计算的背景值;单位mg/L。

的看法,大致相符^[18]。但是,柳江盆地地下水硝酸盐背景浓度约为唐山地区4倍。这是由于地下水硝酸盐污染主要由地表垂向输入而影响地下水,随着地下水深度的加深,地下水受到硝酸盐污染的程度也相对减小。唐山地区地下水背景值从200~300 m深度地下水计算出的,而本次分析研究数据主要采自于柳江盆地浅层地下水。柳江盆地地下水硝酸盐背景值的确定不是基于完全不受人类活动影响的天然环境地下水硝酸盐背景浓度,而是反映了人类正常生产生活活动下,地下水水质未发生急剧性变化状况。

4.3 对比分析

为了对比分析双因子法和HCA法结合计算地下水硝酸盐背景值的可靠程度,运用平均值加减2倍标准差(平均值 $\pm 2\sigma$)、中位数加减2倍绝对中位差(中位数 $\pm 2\text{MAD}$)、迭代平均值加减2倍标准差($I2\sigma$)和累计频率曲线图解法(GICPD)4种数理方法对91组地下水硝酸盐数据进行异常值分析剔除,取95百分位数作为背景值上限,计算结果见表2。

平均值 $\pm 2\sigma$ 和中位数 $\pm 2\text{MAD}$ 两种方法计算的硝酸盐背景值相对较大,分别为166.2 mg/L和131.9 mg/L。平均值 $\pm 2\sigma$ 法主要是受到样本极端数值影响而使确定背景值阈值过大。地下水硝酸盐受到人类影响比较普遍,即异常值所占的比重较大,导致中位数 $\pm 2\text{MAD}$ 所确定的背景浓度偏高。GICPD法计算分析背景值时,可能会产生多个拐点,即多个背景值阈值。GICPD法确定的第一个拐点的阈值67.6 mg/L,与 $I2\sigma$ 计算的背景值相同,且与

双因子法和HCA法结合计算的背景值相近。这说明双因子法和HCA法结合剔除异常后计算的背景值的可靠程度高。

4种数理统计法仅仅是从 NO_3^- 数据本身数理特征去分析判断异常值,而没有考虑相应的地下水水化学特征和环境,在识别出异常值之后,不能解释是人为异常还是天然异常。利用双因子法在宏观上初步剔除异常值之后,运用HCA法结合主成分分析法对数据进行综合分析,根据HCA各亚类的水化学特征,有效识别出人为异常和天然异常,更能有效识别异常,计算出的地下水硝酸盐背景值更合理。

5 结 论

(1)采用绝对含量与毫克当量百分数双因子法从宏观上剔除地下水硝酸盐异常点后,再利用HCA把总体数据区分出四个亚类,结合主成分分析分析四个亚类的水化学特征,识别和剔除受人为影响的亚类后,求取了柳江盆地浅层地下水硝酸盐的背景值上限为56.4 mg/L。

(2)通过与平均值加减2倍标准差法、中位数加减2倍绝对中位差法、迭代平均值加减2倍标准差法和累计频率曲线图解法四种数理方法进行对比分析,双因子法和HCA相结合识别剔除异常值,注重对各个亚类的水化学分析,具有识别人为异常和天然异常的优势,更能有效识别异常,计算出的地下水硝酸盐背景值更合理。

(3)柳江盆地浅层地下水硝酸盐异常与农业化肥的超量施用和居民生活污水及垃圾粪便的下渗污染有着密切的关系。

参考文献(References):

- [1] Böhlke J K. Erratum: Groundwater recharge and agricultural contamination[J]. Hydrogeology Journal, 2002, 10(3): 438-439.
 - [2] Vitousek P M, Aber J D, Howarth R W, et al. Human alteration of the global nitrogen cycles: Sources and consequences[J]. Ecological Applications, 1997, 7(3): 737-750.
 - [3] Schlesinger W H. On the fate of anthropogenic nitrogen[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, 106(1): 203-208.
 - [4] 于文礼. 吉林省地下水环境背景值特征及其变异规律[J]. 吉林地质, 1991, 10(1): 38-43.
- Yu Wenli. The characteristics of background values of environmental groundwater and their variation regularities in Jilin

- Province[J]. *Jilin Geology*, 1991, 10(1): 38–43 (in Chinese with English abstract).
- [5] 齐万秋, 周金龙. 石河子市地下水环境背景值[J]. *干旱环境监测*, 1994, 8(1): 14–16.
- Qi Wanqiu, Zhou Jinlong. Environment background values of the groundwater of Shihezi City[J]. *Arid Environmental Monitoring*, 1994, 8(1): 14–16(in Chinese with English abstract).
- [6] 王小玲, 刘予. 北京市永定河冲洪积扇地下水环境背景值的调查研究[J]. *城市地质*, 1994(2): 20–28.
- Wang Xiaoling, Liu Yu. The investigation of the groundwater environment background value in Beijing Yongding River Alluvial fans[J]. *City Geology*, 1994(2): 20–28(in Chinese).
- [7] 夏晨, 李金柱, 何中发. 上海市浅层地下水环境地球化学背景值研究[J]. *上海地质*, 2006, (1): 24–28.
- Xia Chen, Li Jinzhu, He Zhongfa. Research on geochemistry background value for subsurface water in Shanghai[J]. *Shanghai Geology*, 2006, (1): 24–28(in Chinese with English abstract).
- [8] 郭晓静, 周金龙, 王毅萍, 等. 塔里木盆地地下水环境背景值[J]. *人民黄河*, 2011, 33(1): 61–63.
- Guo Xiaojin, Zhou Xiaolong, Wang Yiping, et al. Tarim basin groundwater environment background value[J]. *Yellow River*, 2011, 33(1): 61–63 (in Chinese).
- [9] 张英, 孙继朝, 黄冠星, 等. 珠江三角洲地区地下水环境背景值初步研究[J]. *中国地质*, 2011, 38(1): 190–196.
- Zhang Ying, Sun Jichao, Huang Guanxing, et al. A preliminary study of natural background levels of groundwater in the Zhujiang River Delta[J]. *Geology in China*, 2011, 38(1): 190–196. (in Chinese with English abstract).
- [10] 刘文波, 冯翠娥, 高存荣. 河套平原地下水环境背景值[J]. *地学前缘*, 2014, (4): 147–157.
- Liu Wenbo, Feng Cui'e, Gao Cunrong. Background value of groundwater environment in Hetao Plain[J]. *Earth Science Frontiers*, 2014, (4): 147–157 (in Chinese with English abstract).
- [11] Natural Environment Research Council. Natural Baseline Quality in European Aquifers, a Basis for Aquifer Management (BASELINE) [R]. BaSeLiNe, 2003.
- [12] Nieto P, Custodio E, Manzano M. Baseline groundwater quality: An European approach[J]. *Environmental Science & Policy*, 2005, 8(4): 399–409.
- [13] 邱汉学, 黄巧珍. 地下水环境背景值及其确定方法[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 1994, (Z3): 16–20.
- Qiu Hanxue, Huang Qiaozhen. The concept of groundwater environment background and its determination[J]. *Journal of Ocean University of China (Social Sciences)*, 1994, (Z3): 16–20 (in Chinese with English abstract).
- [14] 樊丽芳, 陈植华. 地下水环境背景值的确定[J]. *西部探矿工程*, 2004, 16(7): 90–92.
- Fan Lifang, Chen Zhihua. Determination of environment background value of groundwater[J]. *West China Exploration Engineering*, 2004, 16(7): 90–92 (in Chinese with English abstract).
- [15] 韩双宝, 张福存, 张徽, 等. 中国北方高砷地下水分布特征及成因分析[J]. *中国地质*, 2010, 37(3): 747–753.
- Han Shuangbao, Zhang Fucun, Zhang Hui, et al. An analysis of the distribution and formation of high arsenic groundwater in northern China[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 747–753(in Chinese with English abstract).
- [16] 鲁孟胜, 韩宝平, 武凡, 等. 鲁西南地区高氟地下水特征及成因探讨[J]. *中国地质*, 2014, 41(1): 294–302.
- Lu Mengsheng, Han Baoping, Wu Fan, et al. Characteristics and genesis of high-fluorine groundwater in southwestern Shandong Province[J]. *Geology in China*, 2014, 41(1): 294–302(in Chinese with English abstract).
- [17] 徐清, 刘晓端, 汤奇峰, 等. 山西晋中地区地下水高碘的地球化学特征研究[J]. *中国地质*, 2010, 37(3): 809–815.
- Xu Qing, Liu Xiaoduan, Tang Qifeng, et al. High iodine geochemical characteristics of the groundwater in central Shanxi Province[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 809–815(in Chinese with English abstract).
- [18] 王凌, 张国印, 孙世友, 等. 河北省环渤海地区地下水硝态氮含量现状及其成因分析[J]. *河北农业科学*, 2009, 13(10): 89–92.
- Wang Ling, Zhang Guoyin, Sun Shiyu, et al. Analysis on the current situation of nitrate-n concentration in groundwater and its causes in Bohai Rim of Hebei Province[J]. *Journal of Hebei Agricultural Sciences*, 2009, 13(10): 89–92 (in Chinese with English abstract).
- [19] 茹淑华, 张国印, 孙世友, 等. 河北省地下水硝酸盐污染总体状况及时空变异规律[J]. *农业环境科学学报*, 2013, (5): 48–52.
- Ru Shuhua, Zhang Guoyin, Sun Shiyu, et al. Status of the contamination and spatial-temporal variations of nitrate in groundwater of Hebei Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, (5): 48–52 (in Chinese with English abstract).
- [20] 徐春霞, 刘树庆, 安虹宇, 等. 秦皇岛市地下水环境质量评价与分析[J]. *水土保持研究*, 2007, 14(2): 330–332.
- Xu Chunxia, Liu Shuqing, An Hongyu, et al. The analysis and assessment of groundwater quality of Qinhuangdao[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2007, 14(2): 330–332 (in Chinese with English abstract).
- [21] 代伟. 秦皇岛市农业面源污染特征分析[J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2013, (5): 43–45, 62.
- Dai Wei. Characteristic analysis on agricultural non-point source pollution emission in Qinhuangdao City[J]. *Journal of Environmental Management College of China*, 2013, (5): 43–45, 62 (in Chinese with English abstract).
- [22] 郭高轩, 辛宝东, 刘文臣, 等. 我国地下水环境背景值研究综述[J]. *水文地质工程地质*, 2010, 37(2): 95–98.
- Guo Gaoxuan, Xin Baodong, Liu Wenchen, et al. Review on the

- study of the environment background values of groundwater in China[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2010, 37(2): 95–98 (in Chinese with English abstract).
- [23] 寇文杰, 谢振华, 赵立新, 等. 探讨地下水背景值确定方法及其容易忽视的几个问题[J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(8): 3603–3605.
- Kou Wenjie, Xie Zhenghua, Zhao Lixin, et al. On several methods for determining the groundwater background value and some easily neglected problems[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2013, 41(8): 3603–3605 (in Chinese with English abstract).
- [24] Edmunds W M, Shand P. *Natural Groundwater Quality*[M]. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008: 15–31.
- [25] Huang Tianming, Pang Zhonghe, Yuan Lijuan. Nitrate in groundwater and the unsaturated zone in (semi) arid northern China: baseline and factors controlling its transport and fate[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 70(1): 145–156.
- [26] Fuentes I, Casanova M, Seguel O, et al. Morphophysical pedotransfer functions for groundwater pollution by nitrate leaching in Central Chile[J]. *Chilean Journal of Agricultural Research*, 2014, 74(3): 340–348.
- [27] Wang L, Stuart M E, Bloomfield J P, et al. Prediction of the arrival of peak nitrate concentrations at the water table at the regional scale in Great Britain[J]. *Hydrological Processes*, 2012, 26(2): 226–239.
- [28] Morgenstern U, Daughney C J. Groundwater age for identification of baseline groundwater quality and impacts of land–use intensification—The National Groundwater Monitoring Programme of New Zealand[J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 456–457: 79–93.
- [29] J Daughney C, R Reeves R. Definition of hydrochemical facies in the New Zealand National Groundwater Monitoring Programme[J]. *Journal of Hydrology*, 2005, 44(2): 105–130.
- [30] Guggenmos M R, Daughney C J, Jackson B M, et al. Regional–scale identification of groundwater–surface water interaction using hydrochemistry and multivariate statistical methods, Wairarapa Valley, New Zealand[J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2011, 15(11): 3383–3398.
- [31] Daughney C J, Raiber M, Moreau–Fournier M, et al. Use of hierarchical cluster analysis to assess the representativeness of a baseline groundwater quality monitoring network: comparison of New Zealand’s national and regional groundwater monitoring programs[J]. *Hydrogeology Journal*, 2012, 20 (1): 185–200.
- [32] 贺秀全. 地下水环境背景值研究中存在的几个问题[J]. *地下水*, 1994, 16(2): 68–69.
- He Xiuquan. The existing problems in the study of groundwater environment background value[J]. *Groundwater*, 1994, 16(2): 68–69 (in Chinese).
- [33] Güler C, Thyne G, McCray J, et al. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data[J]. *Hydrogeology Journal*, 2002, 10(4): 455–474.
- [34] Koh D C, Chae G T, Yoon Y Y, et al. Baseline geochemical characteristics of groundwater in the mountainous area of Jeju Island, South Korea: Implications for degree of mineralization and nitrate contamination[J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 376(1–2): 81–93.
- [35] 杨志恒. 基于 Ward 法的区域空间聚类分析[J]. *中国人口·资源与环境*, 2010, (S1): 382–386.
- Yang Zhiheng. Region spatial cluster algorithm based on ward method[J]. *China Population, Resources and Environment*, 2010, (S1): 382–386 (in Chinese with English abstract).
- [36] Matschullat J, Ottenstein R, Reimann C. Geochemical background—Can we calculate it?[J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(9): 173–188.
- [37] Helena B, Pardo R, Vega M, et al. Temporal evolution of ground water composition in an alluvial aquifer(Pisuerga River, Spain) by principal component analysis[J]. *Water Res.*, 2000, 34(3): 807–816.
- [38] 李广贺, 张旭, 徐慧纬. 煤矿区富含硫酸盐地下水特征与治理技术[C]// 第六届世界华人地质科学研讨会和中国地质学会二零零五年学术年会论文摘要集. 2005: 124–129.
- li Guanghe, zhang xu, Xu Huiwei. The high sulfate groundwater characteristics and management technology in coal mining area[C]// The sixth world Chinese geological science symposium and the academic conference of geological society of China in 2005 paper and abstract set. 2005: 124–129 (in Chinese).
- [39] Lee L, Helsel D. Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20 (8): 1560–1570.