

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0497

陈云增, 陈志凡, 马建华, 等. 2016. 沙颍河流域典型癌病高发区土壤硝态氮对地下水和蔬菜硝酸盐积累的影响[J]. 环境科学学报, 36(3): 990-998

Chen Y Z, Chen Z F, Ma J H, et al. 2016. Effects of soil nitrate nitrogen on the nitrate accumulation in groundwater and vegetables in a typical high cancer incidence area of Shaying River basin[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(3): 990-998

# 沙颍河流域典型癌病高发区土壤硝态氮对地下水和蔬菜硝酸盐积累的影响

陈云增<sup>1,2,\*</sup>, 陈志凡<sup>1</sup>, 马建华<sup>1</sup>, 孙瑞玲<sup>1</sup>, 邹桂英<sup>1</sup>

1. 河南大学环境与规划学院, 开封 475004

2. 河南大学环境与健康工程中心, 开封 475004

收稿日期: 2015-04-24

修回日期: 2015-05-28

录用日期: 2015-05-29

**摘要:** 在作物生长期、收获期和收获后采集土壤、地下水和蔬菜样品, 探讨癌病高发区土壤硝态氮对地下水和蔬菜硝酸盐积累的影响, 以及由此引发的健康风险。结果表明, 氮肥施用和灌溉是造成沿岸土壤、地下水和蔬菜硝酸盐积累的主要原因。受到河流氮污染影响, 灌溉用水中氨氮和硝态氮经过灌溉-蒸发和淋溶过程的反复交替, 向土壤和地下水迁移, 引起土壤、地下水和蔬菜硝酸盐的积累。紧邻沙颍河的癌病高发村庄, 土壤、地下水以及蔬菜硝态氮积累均明显高于全区平均水平。土壤在作物生长期和收获后分别达到 149.01 mg·kg<sup>-1</sup> 和 31.70 mg·kg<sup>-1</sup>, 其中多年菜地土壤硝态氮积累最为突出, 分别达到 276.44 和 68.26 mg·kg<sup>-1</sup>。作物生长期地下水硝态氮平均含量达 38.32 mg·L<sup>-1</sup>, 超标近 3 倍, 叶菜类蔬菜硝酸盐平均含量高达 3269.04 mg·kg<sup>-1</sup>, 超出允许含量 1 倍以上。癌病高发村庄居民存在突出的饮水和蔬菜硝酸盐暴露健康风险。

**关键词:** 沙颍河; 癌病高发区; 硝态氮; 健康风险

文章编号: 0253-2468(2016)03-990-09

中图分类号: X144

文献标识码: A

## Effects of soil nitrate nitrogen on the nitrate accumulation in groundwater and vegetables in a typical high cancer incidence area of Shaying River basin

CHEN Yunzeng<sup>1,2,\*</sup>, CHEN Zhifan<sup>1</sup>, MA Jianhua<sup>1</sup>, SUN Ruiling<sup>1</sup>, ZOU Guiying<sup>1</sup>

1. College of Environment and Planning, Henan University, Kaifeng 475004

2. Center for Environment and Health Engineering, Henan University, Kaifeng 475004

Received 24 April 2015;

received in revised form 28 May 2015;

accepted 29 May 2015

**Abstract:** Samples of soil, ground water and vegetable were collected during the crops' growth period, harvest period and post-harvest period in a high cancer incidence area. The influence of soil nitrate-N on nitrate-N accumulation in ground water and vegetable, and the corresponding health risks were explored in this paper. The results showed that nitrogen fertilizer application and irrigation were the main causes leading to the excessive nitrate accumulation in the banks soil, ground water and vegetables along the river. Due to heavy pollution of the river, ammonia nitrogen and nitrate nitrogen in irrigation water alternated repeatedly through irrigation, evaporation as well as eluviation, migrated continuously into soil and ground water, and caused the nitrate accumulation in soil, ground water and vegetables. The average soil nitrate-N was 149.01 mg·kg<sup>-1</sup> in crop growth period and 31.07 mg·kg<sup>-1</sup> in post-harvest period, which indicated nitrate accumulation in soil, ground water and vegetables of these cancer villages adjacent to Shaying River were significantly higher than the average level of the study area. Nitrate accumulation in vegetable field of cancer villages was the most severe among all kinds of the crop fields, with soil nitrate-N of 276.44 mg·kg<sup>-1</sup> in crop growth period and 68.26 mg·kg<sup>-1</sup> in post-harvest period. The average nitrate-N in ground water reached 38.32 mg·L<sup>-1</sup>, around 3 times higher than the standard, and the average nitrate-N in leaf vegetables was 3269.04 mg·kg<sup>-1</sup>, 2 times higher than the permissible content. Higher nitrate-N concentration in ground water and vegetable indicated that the local residents of cancer village were suffering high nitrate-N health risks from drinking water and vegetables.

**Keywords:** Shaying River; high cancer incidence area; nitrate nitrogen; health risk

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (No.41371195); 国家自然科学基金青年基金项目 (No.41301336); 教育部和河南省共建河南大学项目 (No. SBJ0907010)

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (No. 41371195, 41301336) and the Co-Constructing Foundation of Education Ministry and Henan Province for Henan University (No. SBJ0907010)

**作者简介:** 陈云增 (1965—), 副教授 (博士); \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: yzchen@henu.edu.cn

**Biography:** CHEN Yunzeng (1965—), associate professor (Ph.D.); \* **Corresponding author**, E-mail: yzchen@henu.edu.cn

## 1 引言(Introduction)

农业生产中化肥施用和流失造成的环境硝态氮污染压力持续上升,其中氮肥的大量施用是引起土壤硝态氮过量积累的主要原因(Bélanger *et al.*, 2003; Fan *et al.*, 2003; 刘宏斌等, 2004; Soon *et al.*, 2008).研究表明,谷物生长过程中的氮肥利用率(NUE)平均只有33%,甚至更低(张树兰等, 2004).与谷物种植相比,由于多数蔬菜喜氮,导致蔬菜种植中过量施氮问题更加突出(Stites and Kraft, 2001; 王朝辉等, 2002).一方面,土壤中积累的硝态氮随降雨流失和淋溶进入地表水和地下水,引起水体硝态氮污染(Ju *et al.*, 2006; Burow *et al.*, 2010; 徐志伟等, 2011);另一方面,土壤过高的硝态氮含量也会导致农产品特别是蔬菜硝酸盐积累而品质下降,进而引发健康危害风险(王晓丽等, 2003; Santamaria, 2006; Sadeghi and Bahrani, 2009; Koutroubas *et al.*, 2012).流行病学调查显示,我国81%的癌病高发区分布于距河流5 km范围内,且分布区多数河流硝酸盐明显超标,其中沙颍河河南沈丘段尤为突出(龚胜生和张涛, 2013; 董丞妍等, 2014).氮污染较重的河水通过下渗直接影响地下水,灌溉也会引起土壤和地下水硝态氮积累的进一步加剧(王伟宁等, 2010, 张金锦等 2012).因此,氮肥过量施用和河流污染的叠加作用,会成为引发沿岸居民健康风险的重要环境因素.

沙颍河流域部分地区癌病高发生率和高死亡率问题十分突出,严重地区的一些村庄居民癌病发病率高达300/10万以上.环境调查发现,癌病高发村庄多分布于沙颍河沿岸,不仅长期受到沙颍河污染的影响,而且农业生产中存在氮肥的长期过量施用问题(毛剑英等, 2003; 谭炳卿等, 2005; 郭战玲等, 2008; 王伟宁等, 2010).因此,认识和了解该区域土壤硝态氮积累对地下水和蔬菜硝酸盐含量的影响,以及由此引发的健康风险,有助于为揭示硝态氮污染与癌病高发之间的关系提供证据.

## 2 研究区域(Study area)

沙颍河流域典型癌病高发区指沙颍河干流及其主要支流沿岸分布的多个癌病高发村庄,其中河南省沈丘县石槽乡的部分村庄比较突出.石槽乡毗邻淮河最大支流沙颍河,境内潮土土层深厚,人口密集,是传统的精细农耕区.沙颍河污染严重,河水

50%以上属于V类或劣V类水质.农田氮肥施用量普遍在 $380 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 以上(以N计),其中蔬菜种植氮肥施用量更是高达 $750 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 以上(以N计).统计结果显示,区域内癌病发病率达390/10万,其中孙营村和陈口村高达516/10万,远超过全国286/10万的平均水平,从癌病种类来看,主要以消化系统恶性肿瘤为主.

## 3 材料与方法(Materials and methods)

### 3.1 样品采集和处理

采样前对各类作物的氮肥施用量进行入户调查,内容包括施肥面积,化肥种类和含氮量,每类作物在癌病高发村庄、镇区和其他村庄分别调查10户以上村民,然后计算各类作物种植的平均施氮量.采样点用GPS定位,土壤采样深度0~40 cm,地下水样采集于居民点内的饮水井和田间灌溉水井,蔬菜样品直接从田间采集,采样点与土壤采样点重叠.为减少近期施肥的影响,土壤样品采集选择在施肥前进行(距上次施肥1周以上,并经过明显降水或灌溉过程),分别在作物生长期7月2日—7月5日,8月3日—7日,作物收获期9月13日—9月16日,10月19日—10月21日采集土壤、地下水和蔬菜样品,每次均为全区采样,采样过程持续3~4 d.土壤样品每个采样点取4份,用四分法处理至1 kg左右混合样,每份水样采集1000 mL,放入聚乙烯塑料水样瓶,蔬菜取可食用部分,每份样品采集1 kg左右,放入保鲜样品袋,水样和蔬菜样品加冰块冷藏保存.共采集土壤样品186个,地下水样84个,蔬菜样品118个,采样点位置见图1.

### 3.2 分析测定方法

土样过20目(2 mm)后,称取10.00 g于三角瓶中(氯化钙冲洗3~5遍),加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{CaCl}_2$ 溶液浸提(水土比10:1),以 $(200 \pm 20) \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡30 min过滤;蔬菜样品切成2~3 mL的小段混合均匀,用四分法一般取100 mg左右,按1:2的比例加去离子水用组织捣碎机打浆.地下水和蔬菜样品在实验室冷藏保存(4 ℃),并在3 d内测定完毕.土壤和地下水样品 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 以及 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 含量分别用德国SEAL公司AA3连续流动分析仪(Bran + Luebbe AutoAnalyzer3)测定;蔬菜样品 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 含量采用上海产WFZ756紫外可见分光光度计测定,冷藏保存并在3 d内测定完毕.

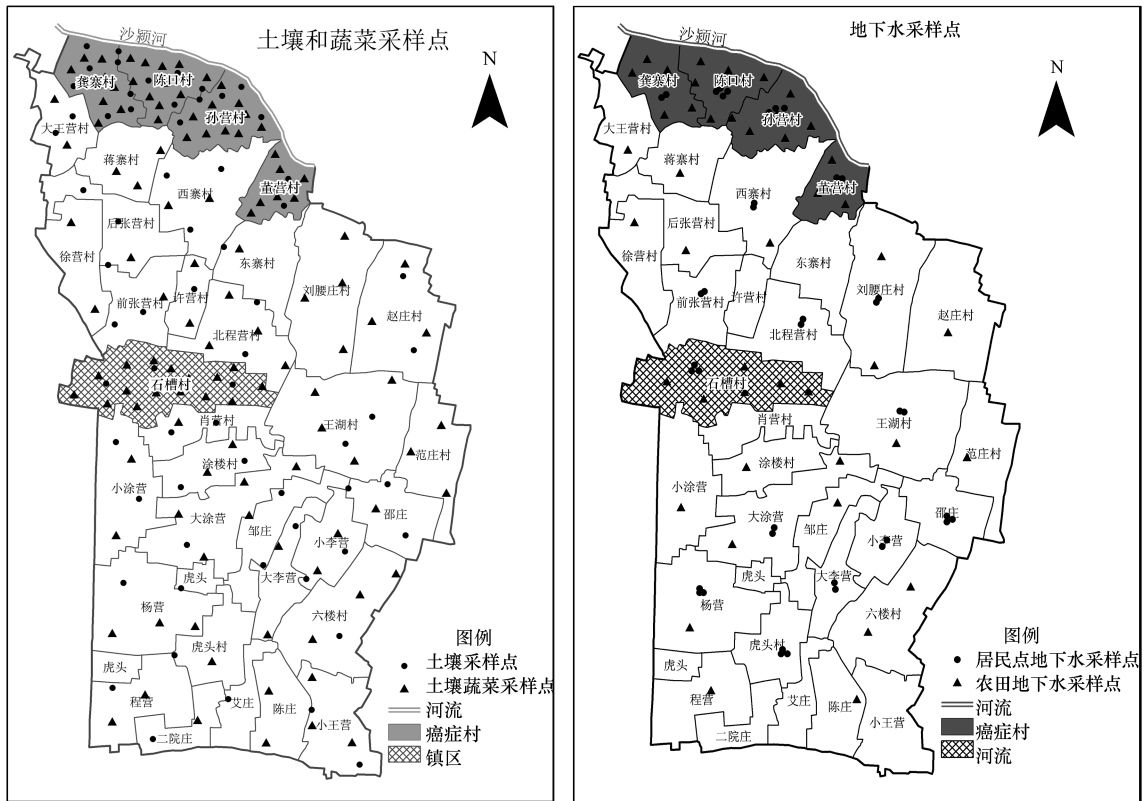


图1 采样点位置

Fig.1 Distribution of the sampling sites

土壤和蔬菜两个空白样品进行同步测定,并且随机选出待测试样品中的5%进行平行样的测定.土样中  $\text{NO}_3\text{-N}$  和  $\text{NO}_2\text{-N}$  以及  $\text{NH}_4\text{-N}$  的平均回收率达到 96.8%、99.5%、95.4%.蔬菜中硝酸盐含量平均回收率达到 100.5%.水样测定为了提高测定结果的准确度,根据参考值对进样速率和进样/清洗比进行调整,进样速率调整为  $40 \text{ 样} \cdot \text{h}^{-1}$ ,进样/清洗比调整

为 3:2,回收率达到 100.3%.

#### 4 结果(Results)

##### 4.1 不同作物和生长期土壤硝态氮积累差异

不同种类作物对氮肥的需求量不同,不同氮肥施用量又造成土壤硝态氮含量的差异(图2).

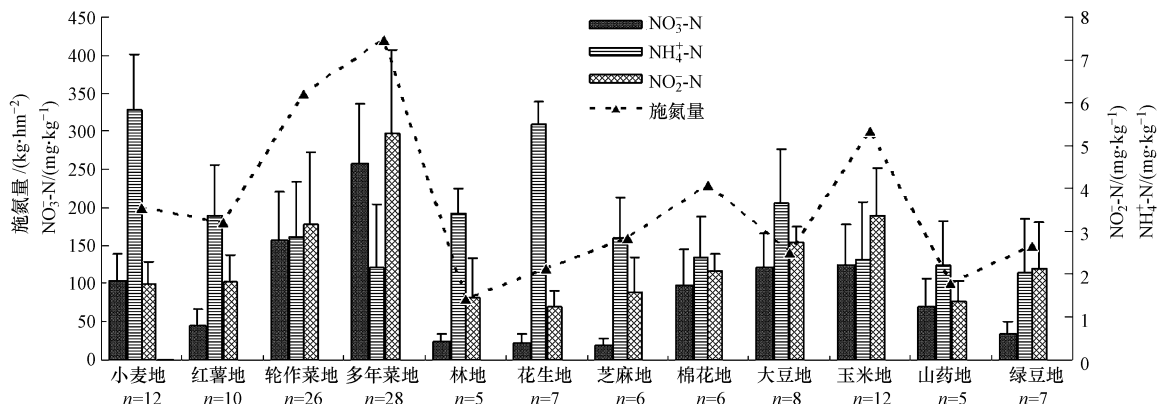


图2 作物生长期不同类型耕地施氮量及其土壤中3种形态氮的含量(注:除小麦为苗期采样外,其它均为生长期采样,施氮量为播种至采样的调查数据)

Fig.2 Variation of soil  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  and  $\text{NH}_4\text{-N}$  with different crops and nitrogen fertilizer applications

从图 2 可以看出,①由于菜地的氮肥施用量远高于粮田,过量施氮和土壤硝态氮积累问题也更为突出.其中多年菜地(保护菜地)一般为高产菜地,其施氮量和硝态氮积累又明显高于轮作(菜-粮轮作)菜地.多年菜地土壤硝态氮含量平均高达  $257.72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,分别为轮作菜地( $156.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )的 1.5 倍,玉米( $123.67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )、大豆( $121.06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )和棉花( $98.22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )种植土壤硝态氮平均含量的 2 倍以上.芝麻、花生等作物生长期施氮量相对较少,土壤硝态氮含量明显相对较低,分别只有  $18.95 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和  $21.74 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .菜地(多年菜地和轮作菜地)土壤与其它作物土壤硝态氮显著性差异检验结果显示, $p < 0.001$ ,差异非常显著.②较高的氮肥施用量和土壤硝态氮含量又导致作物生长期土壤维持较高的亚硝态氮含量水平,如多年菜地和轮作菜地土壤亚硝态氮平均含量分别达到  $5.28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和  $3.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,玉米由于氮肥施用量较高且频繁灌溉,其土壤亚硝态氮平均含量也达到  $3.36 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,为芝麻、花生种植土壤亚硝态氮平均含量(分别为  $1.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和  $1.25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )的 2 倍以上.除小麦和花生种植土壤受到铵肥施用影响,铵态氮平均含量相对较高(分别为  $5.85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和  $5.51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )外,其它作物土壤铵态氮平均含量相对较低,均在  $2.02 \sim 3.66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间.

氮肥施用量在作物不同生长阶段变化很大,所以土壤中硝态氮含量也随之在不同时间出现较大差异.一般情况下,从作物苗期到旺盛生长期,氮肥施用量不断加大,土壤硝态氮含量随之明显上升,进入成熟期后停止施用氮肥和灌溉,土壤硝态氮含量也随之逐渐下降.作物不同生长阶段土壤硝态氮含量测定结果见表 1.

从表 1 可以看出,①作物生长期土壤硝态氮含量远高于作物成熟期和收获后,平均值高达  $83.47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,分别为作物成熟期和收获后土壤硝态氮平均含量的 2.5 倍和 4 倍以上.②作物进入成熟期后,由于不再施用氮肥,土壤硝态氮平均含量大幅下降至  $31.36 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,收获后土壤中残留硝态氮进一步降至  $20.75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .③土壤中亚硝态氮含量也表现出与硝态氮相同的变化特点,从生长期到成熟期再到收获后,随着氮肥施用的停止和土壤水分的减少,土壤中的亚硝态氮平均含量从  $4.83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,大幅降至  $1.03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,再降至收获后的  $0.39 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .④与土壤硝态氮和亚硝态氮含量的变化不同,土壤中铵态氮的平均含量在作物的不同生长阶段保持相对稳定,除个别采样点在作物生长期受到施肥影响,含量较高外,大部分采样点土壤铵态氮含量较低,从生长期到成熟期和收获后,土壤铵态氮平均含量均在  $2.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右.

表 1 作物不同生长阶段土壤硝态氮含量分析结果

Table 1 Soil nitrate-N in different crop growth stages

		全区土壤三氮含量/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )			癌病高发村庄土壤三氮含量/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )		
		$\text{NO}_3^- \text{-N}$	$\text{NO}_2^- \text{-N}$	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	$\text{NO}_3^- \text{-N}$	$\text{NO}_2^- \text{-N}$	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$
生长期	<i>n</i>	68	68	68	64	64	64
	范围	2742.19~5.23	10.5~1.42	14.53~0.34	2742.19~10.03	10.5~2.26	18.74~1.48
	平均值	83.47	4.83	2.56	149.01	5.14	2.62
成熟期	<i>n</i>	16	16	16	10	10	10
	范围	176.78~12.10	2.15~0.08	17.72~0.98	176.78~21.41	2.15~0.09	47.52~0.98
	平均值	31.36	1.03	2.47	37.18	1.03	2.49
收获后	<i>n</i>	17	17	17	13	13	13
	范围	122.11~11.03	1.13~0.67	4.75~1.57	122.11~15.39	2.58~0.74	4.75~1.57
	平均值	20.75	0.39	2.34	31.70	0.96	2.34

与整个研究区相比,区内癌病高发村庄土壤硝态氮含量在作物不同生长期虽然也表现出与全区同样的变化趋势(图 3),但无论是作物生长期、成熟期还是收获后,各阶段土壤硝态氮平均含量均明显高于全区平均水平(表 1).同时,作物不同生长期土壤样品中,硝态氮含量高值样点也基本分布在癌病

高发村庄,其作物生长期土壤硝态氮平均含量高达  $149.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,即使在作物收获后,土壤中硝态氮的平均残留量仍高达  $31.70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .施肥量和环境调查表明,同类作物种植中,癌病高发村庄氮肥施用量并未明显高于全区平均水平,其土壤硝态氮含量却明显高于全区平均水平,主要原因有两个,其

一是癌病高发村庄靠近河流,灌溉便利,菜地在耕地中占比较大;其二是由于频繁使用氮污染较重的河水和地下水灌溉,进一步增加了土壤硝态氮的积累.除硝态氮外,癌病高发村庄作物不同生长期土壤亚硝态氮和铵态氮平均含量均与全区平均水平十分接近(表1).癌病高发村庄土壤亚硝态氮平均含量均与全区平均水平十分接近的原因,是由于土

壤在较高温度和缺水条件下,土壤有机质分解和土壤硝化作用旺盛,反硝化作用较弱,不利于亚硝酸盐的积累.铵态氮变化不大的原因则是由于旱田中铵态氮容易经硝化作用转化为硝态氮,同时土壤铵态氮含量也受矿物组成影响较大,其含量相对稳定(刘宏斌等,2004),而受施肥影响较小.

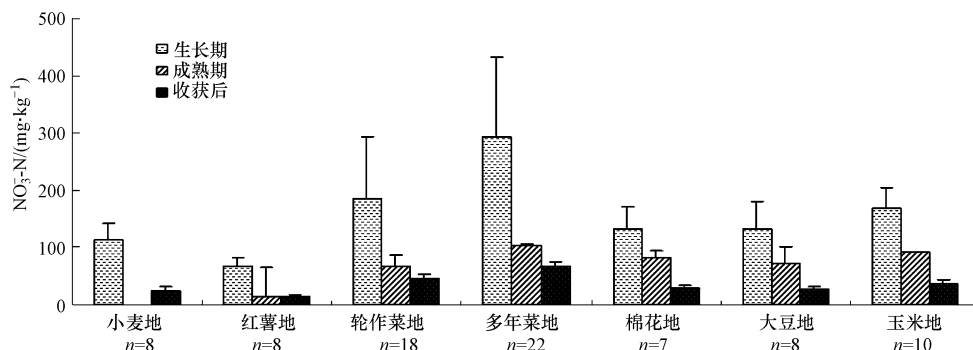


图3 癌病高发村庄不同作物和生长期土壤硝态氮含量变化

Fig.3 Variation of soil nitrate-N with different crops and growth stages in the cancer village

通过同期同类作物种植土壤硝态氮含量比较,能进一步反映出灌溉对土壤硝态氮积累的影响.尽管氮肥施用量大致相当,癌病高发村庄各种作物在生长期土壤硝态氮含量均高于全区平均水平,其中灌溉频率较高的菜地和玉米地表现最为明显.蔬菜生长期多年菜地和轮作菜地土壤硝态氮含量分别达到  $276.44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $196.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 分别高于全区  $247.72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $156.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  的平均水平,玉米生长期土壤硝态氮含量更是达到  $215.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 远高于全区  $123.67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  的平均水平.从作物收获后土壤硝态氮残留看,也以多年菜地、轮作菜地和玉米地最为突出,硝态氮含量分别达到  $68.26 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $47.47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $36.75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 分别高于  $52.33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $35.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $22.40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

的全区平均水平.

#### 4.2 土壤硝态氮积累对地下水的影响

从不同采样点土壤和地下水硝态氮含量测定结果可以看出(表2),①作物生长期土壤和地下水硝态氮含量表现出大致相同的空间分布特征,即土壤硝态氮含量较高的区域,地下水硝态氮含量也较高.②越靠近沙颍河,土壤和地下水硝态氮含量越高,反映出该区域土壤和地下水硝态氮含量的空间分布总体上受到沙颍河的深刻影响.紧邻沙颍河的2个癌病高发村庄,土壤和地下水硝态氮含量均为全区最高,其原因除了蔬菜种植中较高的施氮量外,氮污染较重的沙颍河水灌溉,以及河流侧渗,也是导致其地下水硝态氮的积累和含量升高的重要原因.

表2 作物生长期土壤和地下水  $\text{NO}_3^-$ -N 含量比较

Table 2 Comparison of soil and groundwater  $\text{NO}_3^-$ -N in different sampling sites in crop growth period

		$\text{NO}_3^-$ -N 含量				
		癌病高发村	其它村庄	多年菜地	轮作菜地	一般耕地
土壤	<i>n</i>	81	105	44	38	104
	含量范围	2742.19~10.03	1179.16~5.49	2742.19~162.12	1179.16~74.30	579.68~5.49
	平均值	149.01	51.29	276.44	135.05	37.62
地下水	<i>n</i>	14	28	12	14	16
	含量范围	26.30~50.87	0.13~15.69	11.19~43.64	5.39~24.41	0.11~21.65
	平均值	38.32	7.54	22.93	13.22	3.89
	超标率	100%	27.22%	71.43%	50%	17.85%

注:土壤中  $\text{NO}_3^-$ -N 含量单位为  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,地下水中  $\text{NO}_3^-$ -N 含量单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

从作物生长期不同采样点土壤和地下水硝态氮含量的比较(表 2),能够反映出不同采样点地下水硝态氮来源的差异.癌病高发村庄作物生长期土壤硝态氮平均含量为  $149.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,为其它村庄土壤硝态氮平均含量( $51.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )的 2 倍多,但其地下水硝态氮平均含量( $38.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )却达到其它村庄地下水硝态氮平均含量( $5.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )近 7 倍,反映出沙颍河沿岸癌病高发村庄地下水硝态氮主要来自沙颍河的影响,其次为土壤硝态氮的淋溶.沙颍河沿岸以外区域,多年菜地、轮作菜地和一般耕地土壤硝态氮平均含量的比值为  $7.35:3.58:1$ ,而其对应的地下水硝态氮平均含量比值为  $7.69:3.39:1$ ,大致相当,说明沙颍河沿岸以外区域,

地下水硝态氮主要来自土壤硝态氮的淋溶.

#### 4.3 土壤硝态氮积累对蔬菜硝酸盐含量的影响

研究区蔬菜硝酸盐积累与土壤硝态氮( $\text{NO}_3^- \text{-N}$ )含量的比较见表 3.从表 3 可以看出,①由于多年菜地施氮量和土壤硝态氮含量明显高于轮作菜地,同一种类蔬菜,其硝酸盐含量也明显高于轮作蔬菜,大部分高出 2~3 倍,个别种类可高出 5 倍以上.②同样土壤硝态氮含量情况下,由于吸收能力和转化能力(硝酸还原酶 NR 和亚硝酸还原酶 NiR 活性)的差异,不同种类蔬菜硝酸盐积累存在很大差异,其中叶菜类的菠菜和白菜硝酸盐积累最为突出,二者的硝酸盐含量一般为其它种类蔬菜的数倍.

表 3 蔬菜生长期硝酸盐含量与不同土壤  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  含量的比较

	Table 3 Variation of vegetable nitrate with different soil nitrate-N in vegetable growth period <span style="float:right"><math>\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}</math></span>						
		轮作菜地			多年菜地		
土壤 $\text{NO}_3^- \text{-N}$	13.13	17.54	55.61	89.56	114.87	195.34	267.08
大白菜 <i>Brassica pekinensis</i>	—	973.46	716.03	1057.55	—	2168.74	2974.29
大葱 <i>Allium fistulosum</i> L.	77.04	62.93	100.28	123.16	199.82	279.05	314.03
菠菜 <i>Spinacia oleracea</i> L.	857.85	—	1763.99	2254.44	3222.32	—	3809.77
黄瓜 <i>Cucumis sativus</i> L.	—	23.74	26.18	89.02	171.33	250.67	—
茄子 <i>Solanum melongena</i> L.	63.91	—	144.36	137.88	—	383.13	499.50
辣椒 <i>Capsicum annuum</i> L.	—	66.28	—	145.05	290.39	275.40	343.66

注:—表示没有该种蔬菜样品.

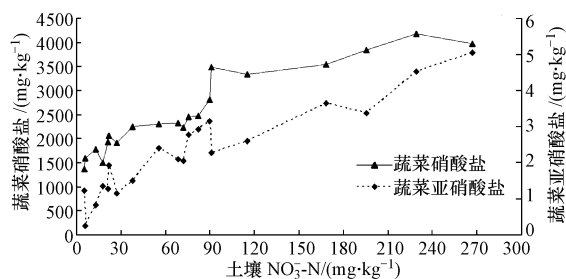


图 4 叶菜类蔬菜硝酸盐和亚硝酸盐积累与土壤硝态氮( $\text{NO}_3^- \text{-N}$ )含量的关系(注:蔬菜硝酸盐和亚硝酸盐为不同种类叶菜样品的平均含量,叶菜包括大白菜(*Brassica pekinensis*),菠菜(*Spinacia oleracea* L.),油白菜(*Brassica chinensis* L.)和香菜(*Coriandrum sativum* L.))

Fig.4 Variation of leaf vegetable nitrate and nitrite with different soil  $\text{NO}_3^- \text{-N}$

研究区叶菜类蔬菜硝酸盐和亚硝酸盐积累与土壤硝态氮含量的关系见图 4.从图 4 可以看出,①蔬菜中的硝酸盐和亚硝酸盐含量总体上随土壤硝态氮含量的上升而增加,当土壤硝态氮含量超过 90

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 后,叶菜类蔬菜中的硝酸盐和亚硝酸盐含量的增加幅度明显加大.②个别采样点蔬菜硝酸盐或亚硝酸盐含量随土壤硝态氮含量的上升而降低,则是由于除了不同种类蔬菜对硝态氮的积累能力不同外,田间环境如土壤水分、温度、光照以及其它化肥的施用等,均能对蔬菜硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )和亚硝酸盐( $\text{NO}_2^-$ )的积累产生显著影响(王朝辉等,2002;吴琼等,2010).

研究区癌病高发村庄和其它村庄不同种类蔬菜硝酸盐含量比较见表 4.除了豆类外,癌病高发村庄其它各种类蔬菜硝酸盐含量均高于区内的其它村庄,其中茄果类硝酸盐含量为其它村庄的 3 倍以上,根菜类硝酸盐含量也达到其它村庄的近 2 倍,表明癌病高发村庄居民蔬菜硝酸盐暴露的风险明显高于区内其它村庄.癌病高发村庄豆类蔬菜硝酸盐含量检测结果相对较低的原因,可能与采到的样品数量较少有关.

表 4 癌病高发村庄和其它村庄不同种类蔬菜硝酸盐含量比较

Table 4 Comparison of vegetable nitrate concentrations between cancer village and other villages

		蔬菜硝酸盐含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )				
		叶菜类	茄果类	葱蒜类	根菜类	豆类
其它村庄	<i>n</i>	16	22	9	15	5
	含量范围	73.26~3965.2	48.42~919.37	121.09~1566.78	122.9~2024.51	147.71~1022.30
	平均值	2492.55	176.91	592.43	951.26	360.71
癌病高发村庄	<i>n</i>	12	14	8	11	5
	含量范围	853.26~8771.5	64.08~2026.14	334.43~1912.96	84.08~3907.22	105.21~903.55
	平均值	3269.04	553.72	769.87	1733.45	249.19

注:叶菜类包括:大白菜,菠菜,油白菜和香菜;茄果类包括:茄子,黄瓜和辣椒;葱蒜类包括:大葱和韭菜;根菜类包括芥菜,胡萝卜和白萝卜;豆类包括:芸豆.

## 5 讨论 (Discussion)

### 5.1 氮肥施用与土壤硝态氮积累

蔬菜种植土壤硝态氮积累在各种作物种植土壤中比较突出.黄绍文等对全国 1201 个典型菜地土壤样品硝态氮的分析显示,温室菜地和大棚菜地土壤硝态氮高于 150 mg·kg<sup>-1</sup>的土样分别占总数的 59.3%和 35.3%(黄绍文等,2011),孙美等对北京大兴区集约化种植区土壤硝态氮的分析表明,0~80 cm 土壤中,露地菜田硝态氮积累平均为 55.86 kg·hm<sup>-2</sup>,明显高于其它种植土壤,粮食作物种植土壤(粮田)硝态氮积累因作物种类和施氮量表现出较强的变异性(孙美等 2012).研究区癌病高发村庄多年菜地土壤硝态氮含量平均高达 276.44 mg·kg<sup>-1</sup>,为其他作物种植土壤的 2 倍以上,远高于全国典型菜地的平均水平.其粮食作物种植土壤(粮田),硝态氮含量在 34.07~123.67 mg·kg<sup>-1</sup>之间(图 3),同样表现出较大变化.王朝晖(2002)等比较了菜地和粮田土壤硝态氮的残留,露天菜地硝态氮残留比其它农田高出 4.5 倍左右(2002),研究区癌病高发村庄作物收获后土壤硝态氮的残留明显高于全区平均水平,多年菜地和轮作菜地土壤硝态氮残留分别为 67.07 mg·kg<sup>-1</sup>和 46.39 mg·kg<sup>-1</sup>(图 3),为粮田硝态氮平均残留水平(25.88 mg·kg<sup>-1</sup>)的不到 3 倍.可以看出研究区癌病高发村庄土壤硝态氮积累不仅受到氮肥施用的影响,氮污染河水的灌溉也是重要的影响因素之一.

### 5.2 河流氮污染与沿岸土壤和地下水硝态氮积累

张金锦等的试验显示,在灌溉用水硝态氮低于 8 mg·L<sup>-1</sup>的情况下,即可引起硝酸盐在 1~10 cm 表层土壤中的积累,引起硝酸盐型次生盐渍化(张金锦等,2012).研究区癌病高发村庄毗邻沙颍河,氮污

染较重河水的侧渗和灌溉,也会对沿岸土壤和地下水硝酸盐积累产生深刻影响.由于沿岸点源排放负荷的变化,沙颍河水硝酸盐和氨氮浓度在不同时间变化很大,其氨氮和硝酸盐浓度最高均可达 50 mg·L<sup>-1</sup>以上,本研究 4 次采样河水氨氮平均含量为 4.57 mg·L<sup>-1</sup>,硝酸盐平均含量为 11.09 mg·L<sup>-1</sup>.由于地处河南伏旱和春旱分布区,夏季无降水情况下,一般 10 d 左右需要灌溉 1 次,均采用漫灌方式,灌溉用水量较大.灌溉水源既有河水,也有地下水.其中癌病高发村庄地下水中硝酸盐的含量高达 38.32 mg·L<sup>-1</sup>,灌溉水中的硝酸盐直接进入土壤,同时河水中的氨氮,通过灌溉进入土壤后,经硝化作用形成硝态氮,进一步引起土壤硝酸盐的积累和含量升高.由于研究区蒸发旺盛(年降水量 817.94 mm,年蒸发量 1567.23 mm,最高可达 1902.5 mm,多年平均蒸发量是降水量的 1.92 倍),河水和地下水灌溉后,水分蒸发,硝酸盐在土壤中残留,下次降水或灌溉中再次向地下水下渗淋溶,经过长期反复的灌溉-蒸发和淋溶过程,河水中的氮不断向土壤和地下水迁移.由此可以看出,发生在土壤中的灌溉-蒸发和淋溶过程的反复交替,是氮污染河流沿岸土壤和地下水硝酸盐积累的主要原因之一.因此,在氮肥施用量接近或相同情况下,沙颍河沿岸的癌病高发村庄土壤和地下水硝酸盐含量却明显高于距河流较远的其他村庄.

### 5.3 地下水和蔬菜硝酸盐积累的健康风险

董章杭等对典型集约化蔬菜种植区山东寿光 653 个地下水样的检测结果显示,其地下水硝态氮平均为含量 22.6 mg·L<sup>-1</sup>,饮水井超标率达到 59.5%(董章杭等,2005).研究区多年菜地地下水平均硝态氮含量为 22.93 mg·L<sup>-1</sup>,比较接近.但沿岸的癌病高发村庄饮水井硝态氮平均含量达到了 38.32 mg·L<sup>-1</sup>,

根据我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)确定的  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_3^- \cdot \text{N}$  标准值,超标率达 100%。因此,癌病高发村庄居民存在较高的饮水硝酸盐暴露健康风险。

过高的土壤硝态氮积累,导致蔬菜对硝态氮的吸收大幅超出其硝酸还原酶(NR)的还原能力(赵建平,2005;都韶婷等,2007),引起蔬菜硝酸盐的过量积累。特别是在土壤硝态氮含量超过  $90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  后,蔬菜硝酸盐含量会大幅上升(图 4),进而引发居民健康风险。按照《农产品安全质量—无公害蔬菜安全要求》(GB1840611—2001)确定的蔬菜硝酸盐含量标准限值(瓜果类  $\leq 600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,根菜类  $\leq 1200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,茎叶类  $\leq 3000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),研究区癌病高发村庄叶菜类和根菜类蔬菜硝酸盐含量均超过了标准限值。多项研究表明,人体摄入的硝酸盐 30%~90%来自蔬菜(都韶婷等,2007),根据 WHO 规定的人体允许日摄入量硝酸盐 ADI 值  $3.7 \text{ mg} \cdot \text{kg} \cdot \text{bw}^{-1}$ ,按照成人体重 60 kg,日均食用 0.5 kg 蔬菜,以及蔬菜盐渍和烹煮分别损失 45%和 75%硝酸盐计算,蔬菜硝酸盐生食允许含量为  $432 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (轻度硝酸盐污染),盐渍食用允许含量为  $785 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (中度硝酸盐污染),烹煮食用允许含量为  $1440 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (重度硝酸盐污染)(沈明珠等,1982;都韶婷等,2007)。据此标准,研究区叶菜类和根菜类蔬菜硝酸盐平均含量均超过了  $1440 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的最高限量,其中癌病高发村庄叶菜类蔬菜硝酸盐平均含量达到最高限量的 1 倍以上,个别样品硝酸盐含量更是高达  $8771.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,为最高限量的 6 倍多,表明癌病高发村居民通过蔬菜摄入硝酸盐的主要来源为叶菜类和根菜类,存在较高的蔬菜硝酸盐暴露健康风险。

## 6 结论(Conclusions)

1) 研究区的氮肥施用和灌溉是导致土壤硝态氮积累的主要原因。沙颍河沿岸的癌病高发村庄,由于河流污染,灌溉水源中氨氮和硝态氮含量较高,土壤经过灌溉-蒸发和淋溶过程的反复交替,加剧了土壤硝态氮的积累。

2) 癌病高发村庄地下水由于受到土壤硝态氮淋溶和河水侧渗的双重影响,硝态氮平均含量高达  $38.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,超标近 3 倍,居民饮水硝态氮暴露的健康风险比较突出。

3) 较高的土壤硝态氮含量,引起蔬菜硝酸盐积累和居民较高的蔬菜硝酸盐暴露健康风险。区内癌

病高发村庄叶菜类蔬菜硝酸盐平均含量达到  $3269.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,属重度硝酸盐污染,蔬菜硝酸盐暴露的健康风险明显高于其它村庄。

## 参考文献(References):

- Bélangier G, Ziadi N, Walsh J R, *et al.* 2003. Residual soil nitrate after potato harvest [J]. *Journal of Environmental Quality*, 32 (2): 607-612
- Burow K R, Nolan B T, Rupert M G, *et al.* 2010. Nitrate in groundwater of the United States, 1991-2003 [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(13): 4988-4997
- 董丞妍, 谭亚玲, 罗明良, 等. 2014. 中国“癌症村”的聚集格局[J]. *地理研究*, 33(11): 2115-2124
- 董章杭, 李季, 孙丽梅. 2005. 集约化蔬菜种植区化肥施用对地下水硝酸盐污染影响的研究——以“中国蔬菜之乡”山东省寿光市为例[J]. *农业环境科学学报*, 24(6): 1139-1144
- 都韶婷, 章永松, 林咸永, 等. 2007. 蔬菜积累的硝酸盐及其对人体健康的影响[J]. *中国农业科学*, 40(9): 2007-2014
- Fan J, Hao M D, Shao M A. 2003. Nitrate accumulation in soil profile of dry land farming in Northwest China [J]. *Pedosphere*, 13 (4): 367-374
- 龚胜生, 张涛. 2013. 中国“癌症村”时空分布变迁研究[J]. *中国人口·资源与环境*, 23(9): 156-164
- 郭战玲, 沈阿林, 寇长林, 等. 2008. 河南省地下水硝态氮污染调查与监测[J]. *农业环境与发展*, 25(5): 125-128
- 黄绍文, 王玉军, 金继运, 等. 2011. 我国主要菜区土壤盐分、酸碱性 and 肥力状况[J]. *植物营养与肥料学报*, 17(4): 906-918
- Ju X T, Kou C L, Zhang F S, *et al.* 2006. Nitrogen balance and groundwater nitrate contamination: Comparison among three intensive cropping systems on the North China Plain [J]. *Environmental Pollution*, 143(1): 117-125
- Koutroubas S D, Fotiadis S, Damalas C A. 2012. Biomass and nitrogen accumulation and translocation in spelt (*Triticum spelta*) grown in a Mediterranean area[J]. *Field Crops Research*, 127: 1-8
- 刘宏斌, 李志宏, 张云贵, 等. 2004. 北京市农田土壤硝态氮的分布与累积特征[J]. *中国农业科学*, 37(5): 692-698
- 毛剑英, 朱建平, 肖建军. 2003. 近年来沙淮河干流氮污染状况与变化趋势[J]. *中国环境监测*, 19(5): 41-43
- Sadeghi H, Bahrani M J. 2009. Effects of crop residue and nitrogen rates on yield and yield components of two dryland wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivars [J]. *Plant Production Science*, 12 (4): 497-502
- Santamaria P. 2006. Nitrate in vegetables: toxicity, content, intake and EC regulation[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86 (1): 10-17
- 沈明珠, 翟宝杰, 东惠茹, 等. 1982. 蔬菜硝酸盐累积的研究 I. 不同蔬菜硝酸盐和亚硝酸盐含量评价[J]. *园艺学报*, 9(4): 41-48
- Soon Y K, Malhi S S, Wang Z H, *et al.* 2008. Effect of seasonal rainfall, N fertilizer and tillage on N utilization by dryland wheat in a semi-arid environment [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 82 (2): 149-160



- Stites W, Kraft G J. 2001. Nitrate and chloride loading to groundwater from an irrigated north-centered U.S. sand-plain vegetable field[J]. *Journal of Environmental Quality*, 30(4): 1176-1184
- 孙美, 蒙格平, 张晓琳, 等. 2012. 集约化种植区硝态氮在土壤剖面中的分布与累积特征[J]. *环境科学学报*, 32(4): 902-908
- 谭炳卿, 吴培任, 宋国君. 2005. 论淮河流域水污染及其防治[J]. *水资源保护*, 21(6): 4-10
- 王朝辉, 宗志强, 李生秀, 等. 2002. 蔬菜的硝态氮累积及菜地土壤的硝态氮残留[J]. *环境科学*, 23(3): 79-83
- 王伟宁, 许光泉, 何晓文. 2010. 淮北平原地下水三氮浓度分布规律及其影响因素分析[J]. *水资源保护*, 26(2): 45-48; 52
- 王晓丽, 李隆, 江荣凤, 等. 2003. 玉米/空心菜间作降低土壤及蔬菜中硝酸盐含量的研究[J]. *环境科学学报*, 23(4): 463-467
- 吴琼, 赵同科, 安志装, 等. 2010. 茄子/大葱间作及氮肥调控对植株硝酸盐含量及养分吸收的影响[J]. *农业环境科学学报*, 29(11): 2071-2075
- 徐志伟, 张心昱, 孙晓敏, 等. 2011. 2004—2009年我国典型陆地生态系统地下水硝态氮评价[J]. *环境科学*, 32(10): 2827-2833
- 张金锦, 段增强, 李汛. 2012. 基于黄瓜种植的设施菜地土壤硝酸盐型次生盐渍化的分级研究[J]. *土壤学报*, 49(4): 673-680
- 张树兰, 同延安, 梁东丽, 等. 2004. 氮肥用量及施用时间对土体中硝态氮移动的影响[J]. *土壤学报*, 41(2): 270-277
- 赵建平. 2005. 蔬菜硝酸盐积累生理机制研究进展[J]. *中国农学通报*, 21(1): 93-96; 109