

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

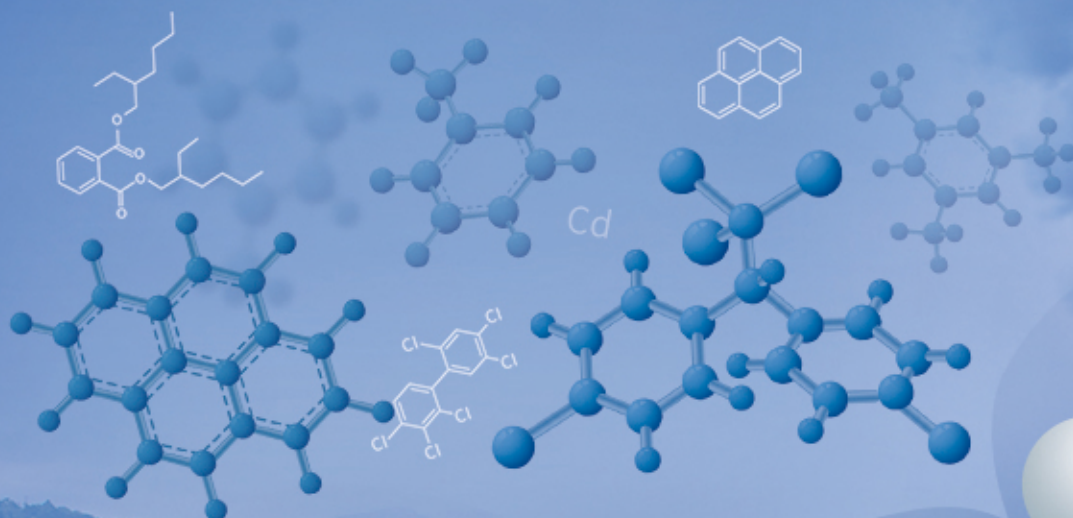
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

升金湖水体优先污染物筛选与风险评价

龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华



PAHs

VOCs

HMs

PCBs

PAEs

OCPs

ANTs

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年10月

第42卷 第10期
Vol.42 No.10

目次

PM _{2.5} 化学组分连续观测在污染事件源解析中的应用	蔡凡涛, 尚玥, 戴维, 谢鸣捷 (4575)
汾渭平原 PM _{2.5} 空间分布的地形效应	黄小刚, 赵景波, 孙从建, 汤慧玲, 梁旭琦 (4582)
华中地区冬季灰霾天气下 PM _{2.5} 中重金属污染特征及健康风险评价: 以湖北黄冈为例	李星谕, 毛瑶, 陈展乐, 刘威杰, 程铖, 石明明, 许安, 苏业旺, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (4593)
华北区域大气中羰基化合物体积分数水平及化学反应活性	黄禹, 陈曦, 王迎红, 刘子锐, 唐贵谦, 李杏茹 (4602)
成都市春季 O ₃ 污染特征及关键前体物识别	韩丽, 陈军辉, 姜涛, 徐晨曦, 李英杰, 王成辉, 王波, 钱骏, 刘政 (4611)
基于边界观测的长三角某工业区 O ₃ 来源特征	黄晴, 黄银芝, 张珊, 金丹, 高松, 修光利 (4621)
廊坊开发区 8~9 月 O ₃ 污染过程 VOCs 污染特征及来源分析	张敬巧, 王宏亮, 方小云, 刘锐泽, 丁文文, 凌德印, 王淑兰 (4632)
广东省家具行业基于涂料类型的 VOCs 排放特征及其环境影响	曾春玲, 邵霞, 刘锐源, 姚懿娟, 李银松, 侯墨, 刘洋, 范丽雅, 叶代启 (4641)
厦门湾空气质量对新冠疫情管控的响应	徐超, 吴水平, 刘怡靖, 钟雪芬 (4650)
北京平原和延庆地区山谷风异同及对污染的影响	吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 韩婷婷, 邱雨露, 马小会, 李颖若, 朱晓娟 (4660)
两湖盆地冬季区域大气颗粒物污染特征及独特的风场和下垫面影响	朱燕, 赵天良, 白永清, 徐家平, 孙晓芸, 胡未央, 常嘉成, 杨婕, 朱从祯 (4669)
燃煤电厂颗粒物中硫酸根与硝酸根离子的转化规律	杨柳, 何晴, 盛重义 (4678)
长江流域主要干/支流化学特征及外源酸的影响	王琪, 于爽, 蒋萍萍, 孙平安 (4687)
土地利用对太湖入湖河道营养盐的影响	连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 康丽娟, 朱梦圆, 许海 (4698)
基于 eDNA 技术的渭河浮游动物多样性及关键种生态位特征	梁东, 夏军, 宋进喜, 常剑波, 吴琼, 程丹东, 张怡恒, 孔飞鹤, 任源鑫 (4708)
三亚市水体中 PPCPs 的污染水平、分布特征及生态风险评价	任丙南, 耿静 (4717)
升金湖水体优先污染物筛选与风险评价	龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华 (4727)
天目湖沙河水库水生态安全状况长期变化及影响因素	杨文斌, 段文秀, 崔扬, 朱广伟, 吴天浩, 许海, 朱梦圆 (4739)
华中地区供水水库抗生素抗性基因的季节变化及影响因素	张凯, 辛蕊, 李观家, 王倩, 王亚南, 许智恒, 崔向超, 魏巍 (4753)
快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 张玉玺 (4761)
盐城地区地表水化学空间特征及控制因素分析	王建, 张华兵, 许君利, 彭俊 (4772)
基于沉积物中总氮和总磷垂向分布与吸附解吸特征的白洋淀清淤深度	周亚婷, 陈兴宏, 李立青, 张伟军, 张美一, 王东升, 王洪杰 (4781)
硼酸和磷酸对 PMS/Co ²⁺ 均相催化氧化有机物的影响因素与机制	万琪琪, 陈铸昊, 曹瑞华, 王静怡, 文刚 (4789)
磁性生物炭负载 α-MnO ₂ 活化过一硫酸盐降解 2,2',4,4'-四溴联苯醚	李鑫, 尹华, 罗昊昱, 欧阳晓芳, 刘航, 祝铭韩 (4798)
紫外活化过硫酸钠灭活水中噬菌体 MS2 的特性及机制	张崇森, 杨昊明, 王真 (4807)
铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性	王光泽, 曾薇, 李帅帅 (4815)
低温地下水净化工艺中氨氮去除性能及机制	李冬, 刘孟浩, 张瑞苗, 曾辉平, 张杰 (4826)
我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价	耿源濂, 张传兵, 张勇, 黄豆豆, 闫姝晓, 孙腾飞, 程柳, 王静, 毛宇翔 (4834)
不同气候类型下污水厂活性污泥中微生物群落比较	杨思航, 秦泽生, 梁漫春 (4844)
部分亚硝化-厌氧氨氧化协同反硝化处理生活污水脱氮除碳	秦彦荣, 袁忠玲, 张明, 张民安, 刘安迪, 付雪, 马娟, 陈永志 (4853)
同步短程硝化-厌氧氨氧化-短程反硝化颗粒污泥培育过程及其性能	周峰, 刘勇弟, 厉巍 (4864)
多种微塑料提取方法在中国典型土壤中的应用	赵小丽, 刘子涵, 从辰宇, 韩剑桥 (4872)
柴达木盆地表土重金属污染与来源分析	陈亮, 张西营, 唐启亮, 耿盛, 王二龙, 李姜瑶 (4880)
快速城市化区域不同用地类型土壤重金属含量分布特征及生态风险	李梦婷, 沈城, 吴健, 黄沈发, 李大雁, 王敏 (4889)
广西都安县典型水田晒地球化学特征及影响因素	刘飞, 杨柯, 徐仁廷, 唐世琪 (4897)
炭化苹果枝通过减少土壤 DTPA-Cd 降低苹果砷木镉积累和镉伤害	邓波, 荀咪, 张玮玮, 杨洪强 (4908)
海南省集约化种植园中谷物、蔬菜和水果中重金属累积程度及健康风险	杨剑洲, 王振亮, 高健翁, 严慧, 胡树起, 唐世新, 龚晶晶 (4916)
环境中抗生素抗性基因丰度与抗生素和重金属含量的相关性分析: 基于 Web of Science 数据库检索	苗荪, 陈磊, 左剑恶 (4925)
银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估	张小红, 陶红, 王亚娟, 马志义, 周泽英 (4933)
施用不同来源粪肥对土壤中抗生素淋溶的影响	李斌绪, 朱昌雄, 宋婷婷, 马金莲, 张治国, 李红娜 (4942)
我国典型森林土壤微生物驱动的氮代谢途径特征解析	吕雪丽, 赵永鹏, 林清火, 彭显龙, 尹云锋, 蒋先军 (4951)
青藏高原高寒湿地春夏两季根际与非根际土壤反硝化速率及 nirS 型反硝化细菌群落特征分析	李玉倩, 马俊伟, 高超, 霍守亮, 夏星辉 (4959)
松嫩平原芦苇湿地退化与修复过程中土壤细菌和甲烷代谢微生物的群落结构	王秋颖, 王娜, 刘颖, 陈功, 何辉, 高婕, 庄绪亮, 庄国强 (4968)
不同轮作休耕下潮土细菌群落结构特征	南镇武, 刘柱, 代红翠, 张磊, 王娜, 徐杰, 刘开昌, 孟维伟, 王旭清 (4977)
稻田土壤光合细菌群落对镉污染的响应	罗路云, 金德才, 王殿东, 陈昂, 张德咏, 曾军, 匡炜, 张卓, 刘勇 (4988)
铁尾矿芦苇根际微生物和根内生菌群落分布及其限制性因子解析	曹曼曼, 王飞, 周北海, 陈辉伦, 袁蓉芳 (4998)
有机无机氮配施对不同程度盐渍土硝化和反硝化作用的影响	周慧, 史海滨, 张文聪, 王维刚, 苏永德, 闫妍 (5010)
水稻产量、稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放对长期大气 CO ₂ 浓度升高的响应	于海洋, 宋开付, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (5021)
原料和热解温度对生物炭中可溶性有机质的影响	闫代红, 马亚培, 宋凯悦, 马红亮, 高人, 尹云锋 (5030)
中国 84 个主要城市大气热岛效应的时空变化特征及影响因素	李宇, 周德成, 闫章美 (5037)
室内建筑装饰装修材料气味物质及其释放研究进展	张万众, 张彭义 (5046)
《环境科学》征订启事 (4814) 《环境科学》征稿简则 (4871) 信息 (4907, 5009, 5029)	

快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素

吕晓立^{1,2}, 刘景涛^{1*}, 韩占涛³, 朱亮¹, 张玉玺¹

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061; 2. 河北省地下水污染机理与修复重点实验室, 石家庄 050061; 3. 生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心, 北京 100012)

摘要: 随着经济的发展,我国地下水硝酸盐污染日趋严重,城镇化和工业化是硝酸型地下水频繁显现的主要驱动力. 本文以城镇化快速发展的珠江三角洲为研究区,运用数理统计、主成分分析及“双因子”等方法探讨了研究区浅层硝酸型地下水的赋存环境特征和驱动因素. 结果表明,珠江三角洲地区地下水硝酸盐含量总体较高,全区1 538组地下水样品中,硝酸盐浓度大于地下水Ⅲ类水质标准($88.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 87组,超标率为5.7%;硝酸型水284组,占样品总数的18.5%. 研究区硝酸型水分布广泛,主要分布于丘陵区及其与平原区交界处. 其中广州、东莞、佛山和珠海等地区受城镇化和工业化影响出现了条带状的高溶解性总固体(TDS)硝酸型水,而在周边丘陵河谷区分布低TDS硝酸型水. 西江、东江平原区,受工业废水及海咸水入侵影响,地下水TDS明显升高,该区域地下水 NO_3^- 质量浓度超Ⅲ类水标准但未影响水化学类型,然而工业化导致该区域硫酸型水频繁显现. 研究区硝酸型水赋存于酸性或弱酸性环境,通常具有TDS和总硬度含量较低, Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 K^+ 浓度较高等特征. 硝酸型水的形成主要受生活污水、工业废水、农业化肥、化粪池和垃圾渗滤液泄漏等影响. 通常,高TDS硝酸型水的污染负荷高于低TDS硝酸型水. 硝酸型水尤其是低TDS硝酸型水的圈定有利于识别出人类活动影响更为强烈的地下水,能够尽早识别出硝酸盐含量低但已具有潜在污染风险的地下水,对地下水的污染防控具有重要意义.

关键词: 硝酸型地下水; 赋存环境特征; 驱动因素; 珠江三角洲; 城镇化

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)10-4761-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202102126

Geochemical Characteristics and Driving Factors of NO_3^- -Type Groundwater in the Rapidly Urbanizing Pearl River Delta

LÜ Xiao-li^{1,2}, LIU Jing-tao^{1*}, HAN Zhan-tao³, ZHU Liang¹, ZHANG Yu-xi¹

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China; 2. Hebei Key Laboratory of Groundwater Remediation, Shijiazhuang 050061, China; 3. Technical Centre for Soil, Agriculture and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China)

Abstract: In response to rapid economic development, nitrate pollution of groundwater is becoming a serious issue in many parts of China. Urbanization and industrialization are the main drivers of NO_3^- -type groundwater expansion. Focusing on the Pearl River Delta, the occurrence and driving factors of shallow nitrate groundwater are discussed. Overall, groundwater nitrate concentrations are generally high in this region. Of 1538 groundwater samples, 5.7% had nitrate concentrations higher than the groundwater quality standard ($88.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) and 18.5% were classified as NO_3^- -type waters, which are mainly distributed in the hilly and piedmont areas. Guangzhou, Dongguan, Foshan, Zhuhai and other areas show high total dissolved solid (TDS)-concentration NO_3^- -type waters, which are affected by urbanization and industrialization. In comparison, low-TDS NO_3^- -type waters are distributed in the hilly and valley areas. In the Xijiang and Dongjiang plains, the TDS concentrations on groundwater increased significantly due to inputs of industrial wastewater and saline seawater. The NO_3^- concentration in the groundwater in this area exceeded the class III water standard but did not change the hydrochemical type classification. However, industrialization has led to the frequent appearance of SO_4^{2-} -type water in this area. The NO_3^- -type water occurs in acidic or weakly acidic environments, typically characterized by low TDS and total hardness concentrations, and high Cl^- , SO_4^{2-} , and K^+ concentrations. The formation of NO_3^- -type water is mainly affected by domestic sewage, industrial wastewater, agricultural nitrogen fertilizer, septic tank outflows, and landfill leachate leakage. Generally, the pollution loads of high-TDS NO_3^- -type waters are higher than low-TDS NO_3^- -type waters. The delineation of NO_3^- -type waters, especially the low-TDS type, is helpful for identifying groundwaters posing greater risks for human activities, and those with low nitrate concentrations but potential pollution risk, which is of great significance in the prevention and control of groundwater pollution.

Key words: NO_3^- -type groundwater; geochemical characteristics; driving factors; Pearl River Delta; urbanization

地下水氮污染是全球性的环境问题,硝酸盐由于具有稳定性、高溶解性和易迁移等特点,成为地下水中氮污染的主要形式,其迁移转化是国内外学者研究的热点^[1~3]. 随着经济的快速发展,中国地下水中的硝酸盐污染日益严重^[4,5]. 农业面源污染引发的地下水硝酸盐污染在20世纪七八十年代开始显现,农业化肥的过量使用使得硝酸盐淋失、约5%

~10%的氮肥会淋溶下渗进入地下水^[6~8]. 另外,城镇化扩张,受生活污水、工业废水、化粪池及垃圾

收稿日期: 2021-02-19; 修订日期: 2021-03-15

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20190331, DD20160308); 国家自然科学基金项目(4207071759)

作者简介: 吕晓立(1978~),女,硕士,高级工程师,主要研究方向为污染水文地质, E-mail: 2767398591@qq.com

* 通信作者, E-mail: 728881944@qq.com

填埋场淋滤液淋溶下渗影响,地下水中的 NO_3^- 浓度升高明显^[9~11]. 土地利用类型、地层岩性、地下水位埋深和氧化还原条件是地下水氮污染的主要影响因素. 在过去的几十年,城镇化促使人口聚集、经济增长和建设用地扩张;在城市市区及周边,由于工业、生活和农业污染源同时存在,使得地下水中“三氮”的污染来源十分复杂^[4~6].

人类活动在造成地下水污染的同时,也干扰了地下水化学演化过程,甚至影响到了地下水化学类型^[12,13]. 在一些低溶解性总固体(TDS)淡水区出现了 HCO_3^- -Cl 型和 Cl- HCO_3^- 型,甚至多种类型的硝酸型水^[14~16]. 所谓硝酸型水是指地下水中 NO_3^- 毫克当量百分比大于 25%, NO_3^- 成为影响水化学类型的主要组分之一的地下水^[13]. 天然条件下,地下水中硝酸盐氮含量通常较低,是地下水中的次要组分^[17]. 地下水中硝酸盐浓度的升高是人类污染的典型标志之一. 有研究表明,城镇化扩张导致硝酸型水频繁显现^[12,18]. 硝酸型水的出现反映了人类活动对地下水水质影响越来越剧烈. 硝酸型水的圈定有利于识别出人类活动影响更为强烈的地下水,这些地下水必然还伴随着其他的已知的或者未知的污染问题,尽早识别各离子组分含量低但已经具有潜在污染风险的地下水,对地下水污染防控具有重要意义. 然而硝酸型水赋存环境特征及其成因不明,不同城镇化水平地区硝酸型水的分布还鲜有报道. 本文以经济高速发展的珠江三角洲为研究区,综合多方面水文地质数据,探讨快速城镇化三角洲地区硝酸型地下水赋存特征及其驱动因素,以期为当地地下水资源的保护及可持续开发利用提供参考,也为硝酸型水的深入认识提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

珠江三角洲位于广东省中南部,濒临南海,毗邻港澳,东、西、北三面低山、丘陵环绕,中南部三角洲平原区地势低平,陆地总面积约 41 698 km². 研究区属亚热带季风气候区,年平均气温 23.2℃;年平均降水量 1 800~2 200 mm,集中在 4~9 月. 珠江三角洲地区河网密布,以珠江水系为主,地表水资源丰富,然而城市化和工业化的快速发展加速了该区地表水水质的恶化^[19]. 珠江三角洲属华南褶皱系粤北、粤中拗陷带;地层以泥盆系、石炭系、二迭系、侏罗系和第四系为主,其中第四系海陆交互相堆积物广泛分布于三角洲平原区. 区内地下水可分为松散岩类孔隙水、碳酸盐岩类裂隙岩溶水和基岩裂隙水. 三角洲冲洪积平原区以松散岩类孔隙水为主,厚

度约 3~40 m,岩性以粗中砂及卵砾石为主. 碳酸盐岩裂隙岩溶水主要分布于广花盆地、高明盆地,水量较丰富. 大气降水、地表水和灌溉回归渗水是地下水的主要补给来源. 河流排泄、潜流排泄、人工开采和蒸发是地下水的主要排泄方式. 地下水总体上自北向南,自北西向南东汇流,经珠江口和伶仃洋汇入南海(图 1 和图 2).

珠江三角洲是中国经济发展最快的三大经济单元之一. 近 30 年来,珠江三角洲常驻人口从 1988 年的 2 370 万人增加到 2018 年的 6 301 万人,非农业人口由 1988 年的 71.6% 增加到 2018 年 85.9%,经济生产总值(GDP)由 1988 年的 1 007 亿元增加到 2018 年的 81 049 亿元^[20]. 城镇化在促进经济发展的同时,土地利用类型发生了翻天覆地的变化;原有的耕地、鱼塘和林地等已实现城市化和工业化,建设用地扩张明显,由 1988 年的 2 615 km² 增加到 2018 年的 13 124 km²,扩大了 4 倍多. 新增的建设用地主要为工业区,工业化快速发展和市政建设的滞后,给当地地下水环境带来严峻压力. 城市生活污水、工业废水和垃圾渗滤液的下渗是研究区地下水水质恶化的重要影响因素^[12](图 3).

1.2 样品采集与分析

2015~2018 年均于 8~10 月在研究区采集地下水样品 1538 组(图 1). 地下水样品取自民井、监测井和泉,采样井井深主要集中在 0.2~40 m,地下水水位埋深 0.05~15 m. 采样设备主要有离心泵和潜水泵,采样前,对采样井进行抽水清洗,等排出水量大于井孔储水量 3 倍,并且电导率稳定后再进行采样,确保采集的样品具有代表性. 所用采样瓶为 2.5 L 的高密度聚乙烯瓶. 取样后,贴标签并用 Para film 封口膜密封避光保存,7 d 内送达实验室测试. 样品由自然资源部广东省物料实验检测中心测定,执行标准参照 GB/T 8538-95^[21]. 实验室测试指标有: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、Fe、Mn、Zn、Cu、COD、TDS、总硬度、 F^- 、 I^- 、Cd、Hg、Pb、As、Se、 Cr^{6+} 和 Pb 等 27 项无机指标. 利用 DX-120 型离子色谱仪(Dionex, Inc., USA)和 ICP-AES(Perkin Elmer, USA)分别对阴、阳离子进行测定,用纳氏试剂比色法对 NH_4^+ 进行测定,用紫外分光光度法对 NO_3^- 进行测定,用盐酸 α -萘胺分光光度法对 NO_2^- 进行测定;现场测试指标酸碱度(pH)、溶解氧(DO)和氧化还原电位(Eh)等采用多功能便携式测试仪(Multi-340i/SET,德国 WTW)进行测试.

1.3 数据分析

主成分分析是分析高维水化学数据的有力工

具^[22],其原理是通过线性组合对原始数据进行降维统计,提取少数几个主成分来分析控制水化学特征的天然及人为因素.吉布斯(Gibbs)图是利用半对数坐标图直观地表示地表水化学组分特征、控制因素

及其相互关系^[23].本文运用舒卡列夫分类法分析水化学类型,运用 SPSS 和 AquaChem 等软件分析水化学数据,运用 Gibbs 图、离子比和主成分分析法探讨硝酸型水赋存特征及驱动因素.

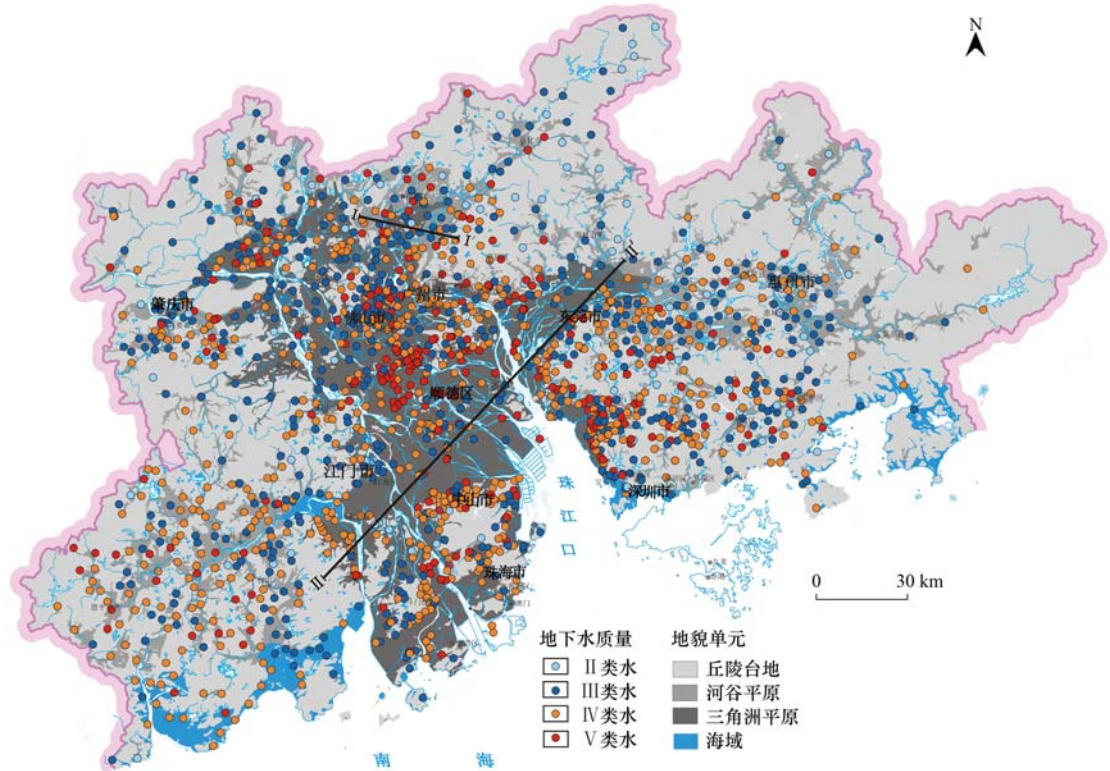


图1 研究区水文地质概况及地下水质量状况
Fig. 1 Hydrogeological survey and groundwater quality in the study area

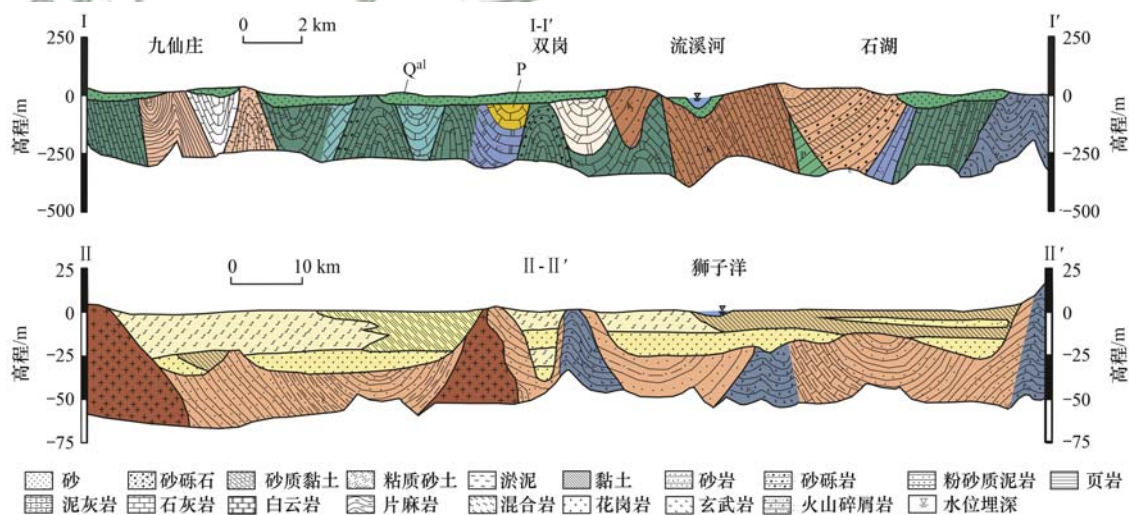


图2 研究区水文地质剖面示意
Fig. 2 Hydrogeological profile of the study area

2 结果与讨论

2.1 研究区浅层地下水化学特征

珠江三角洲浅层地下水总体上呈低 TDS 弱酸性特征,地下水中阳离子以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 和 Cl^- 为主(图 4).研究区不同城镇化

水平地区地下水总体上属于稳态水,略偏还原水(图 5).研究区地下水 pH 主要集中于 4.72 ~ 7.76.受工业化影响,珠江三角洲在过去的 30a 酸雨频发,受大气降水补给,浅层地下水酸化明显^[12].硝酸型水 pH 主要集中在 4.23 ~ 7.0 之间(图 5),酸性或弱酸性环境有利于硝化反应的发生,促使硝酸根离子

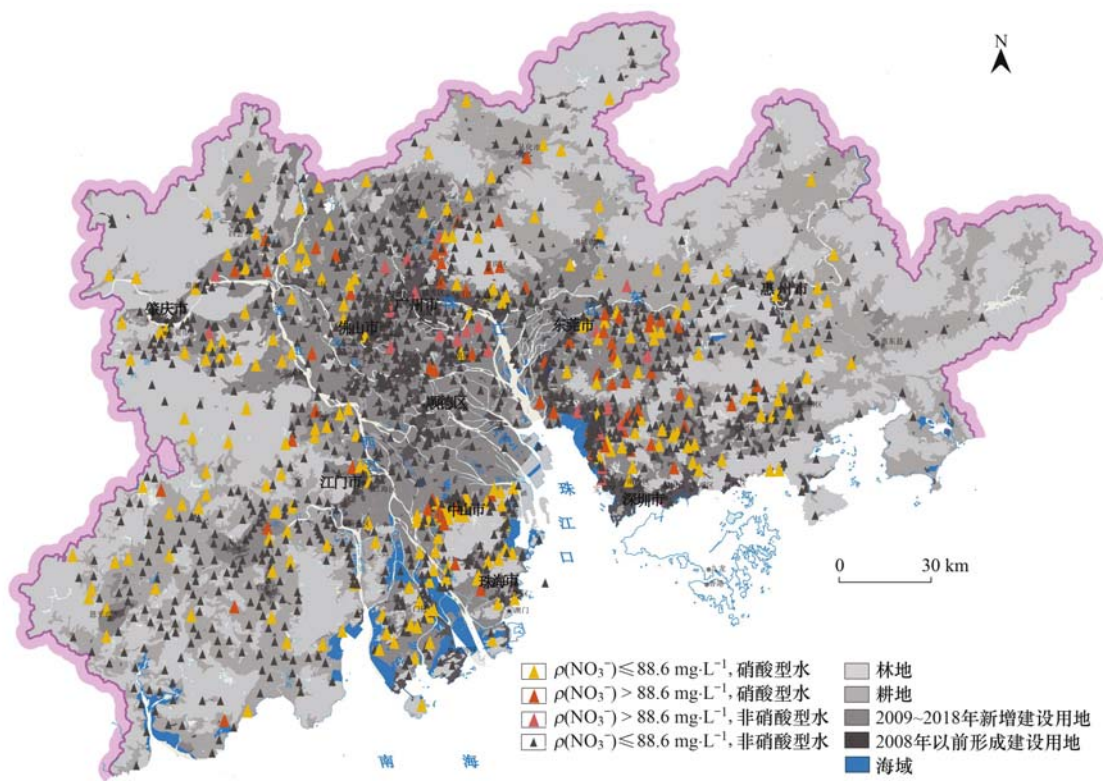


图3 不同城镇化水平硝酸盐地下水空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of NO_3 -type groundwater in areas with different levels of urbanization

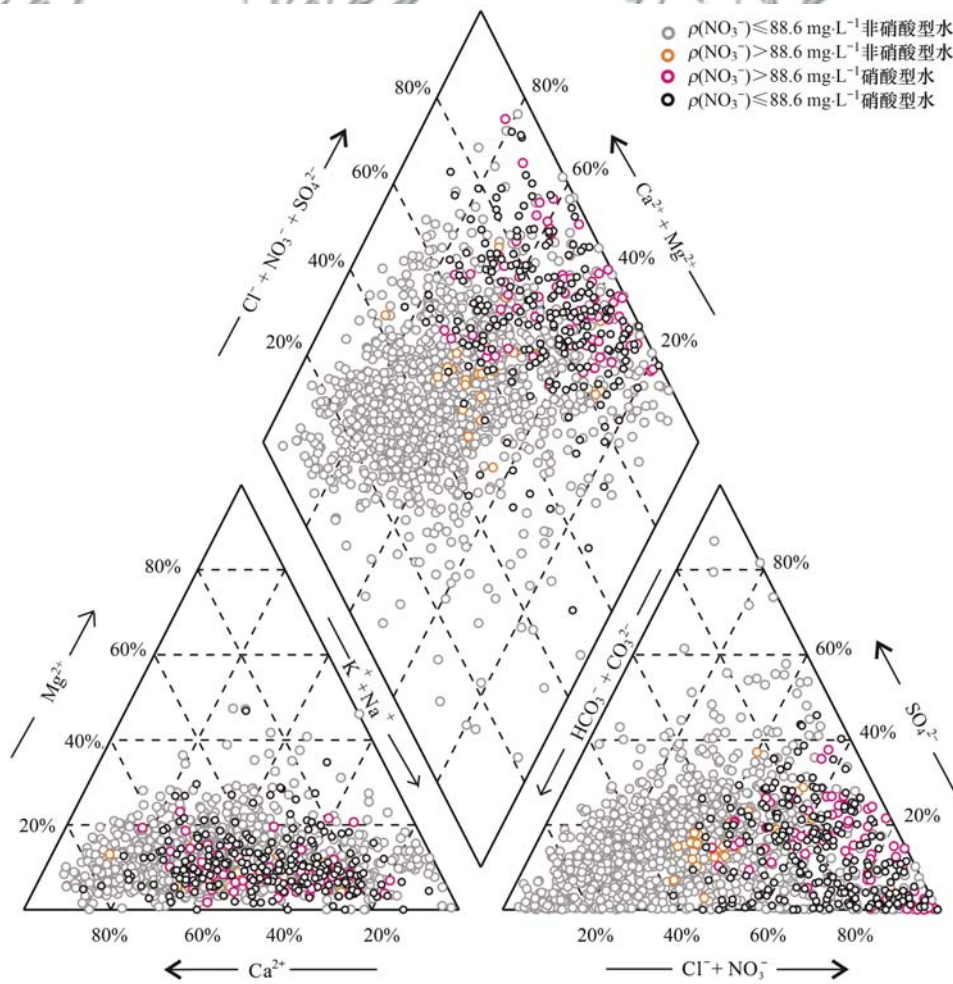


图4 研究区地下水化学 Piper 三线图

Fig. 4 Piper plots of groundwater from different geomorphic units

的富集^[24].受地形、地貌、含水介质、地下水径流条件等影响,珠江三角洲不同城镇化水平地区地下水化学类型呈现出不同特征.林地和耕地区位于珠江三角洲周缘低山丘陵区及河谷冲洪积平原区(图1和图3),在风化-溶滤作用下,含水层中易溶组分流失,地下水以 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 为主,形成低 TDS 的 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Na}$ 和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{Ca} \cdot \text{Na})$ 型水.城镇建设用地主要位于三角洲平原区,处于地下水的径流-排泄区,在阳离子交换及蒸发浓缩作用下,地下水中阳离子 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比逐渐增加,TDS 浓度明显升高,淡水比例逐渐下降,至滨海平原区微咸水和咸水比例逐渐上升.城镇建设用地下水中各宏量组分含量及 TDS、总硬度等明显高于林地和耕地区.风化-溶滤、离子交换和海陆交互作用是珠江三角洲地区地下水化学演化的主控因素,城镇化和工业化是珠江三角洲地区地下水化学演变的重要驱动力^[19].

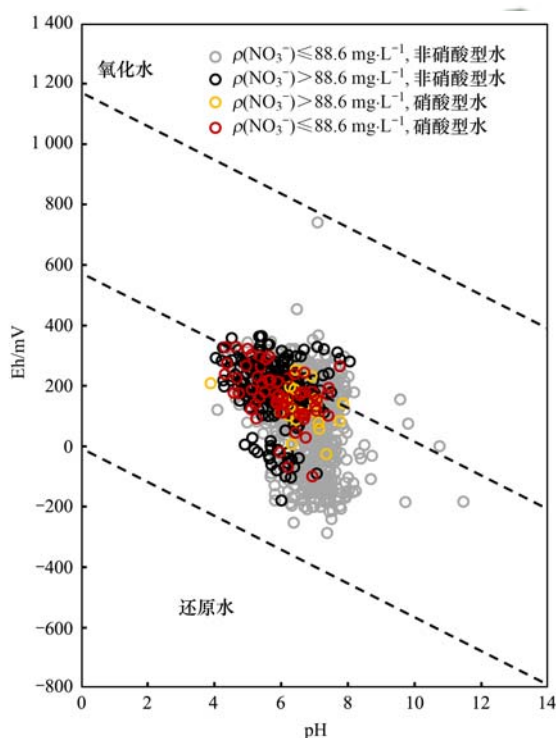


图5 研究区地下水 Eh-pH

Fig. 5 Eh-pH plots of groundwater in the study area

2.2 硝酸型地下水赋存特征

2.2.1 不同城镇化水平硝酸型地下水分布特征

本研究共采集地下水样品 1538 组(表1),根据不同城镇化水平进行划分,林地区采集地下水样品 109 组,含硝酸型水 30 组,占比 27.5%;耕地区采集地下水样品 376 组,含硝酸型水 67 组,占比 17.8%;2008 年以前形成的建设用地采集 374 组,含硝酸型水 53 组,占比 14.2%;2009~2018 年新增建设用地采集地下水样品 679 组,含硝酸型水 134 组,占比 19.7%.全区硝酸型水共计 284 组,占

总样品的 18.5%.

研究区不同土地利用类型下硝酸盐含量见表1和图6,2008 年前形成城镇建成区地下水硝酸盐质量浓度(均值 $37.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) > 2009-2018 年新增城镇建成区地下水硝酸盐质量浓度(均值 $30.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) > 耕地地下水硝酸盐质量浓度(均值 $23.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) > 林地地下水硝酸盐质量浓度(均值 $16.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).不同的土地利用类型对地下水硝酸盐浓度影响差异明显.2008 年以前建设用地硝酸盐浓度最大值、平均值、中值和标准差均表现为最高,其次为近十年的新增城镇建设用地、耕地,林地最低.但硝酸盐毫克当量百分比却呈相反的变化趋势,2008 年以前形成的老城镇区硝酸盐毫克当量百分比(均值 13.04%)最低,而林地最高(均值 16.25%)(图6).珠江三角洲硝酸盐污染相对较轻的耕地和林地出现硝酸型水的几率更大(图1和图3).这是由于,受城镇化、工业化和农业活动影响,硝酸盐污染重的区域,地下水污染也较重,地下水中硝酸盐升高的同时,其他人为来源的离子组分(TDS、总硬度、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 K^+) 同时升高明显(图6和表1),由于地下水样品本身的溶解性盐类含量也较高, NO_3^- 浓度升高明显但是 NO_3^- 毫克当量百分比却未必明显升高.反而,受人类活动影响相对较小的丘陵台地和河谷平原区,多为城乡结合部,由于乡镇污水管网建设的滞后,生活污水和人畜粪便泄漏导致地下水 NO_3^- 浓度升高.但是由于地处地下水补给径流区,地下水循环快,地下水 TDS 含量较低, NO_3^- 浓度较低但是毫克当量百分比却明显升高.因此,在人类活动输入较小的耕地和林地更易出现低 TDS 硝酸型水.不同土地利用类型, $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ 和 COD 也表现出和 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 类似的变化特征,建设用地明显高于耕地和林地.城镇化和工业化进程中,工业废水和生活污水的排放,河湖相沿海地区含水层为还原环境,促使 NH_4^+ 和 NO_2^- 浓度升高.另外,三角洲平原区受原生沉积环境影响赋存高铍水^[25].

对比 2017 年发布的地下水质量标准(GB/T 14848-2017)^[26]各指标的限值及地下水水质单因子评价法,选取 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、Fe、Mn、Zn、Cu、COD、TDS、总硬度、 F^- 、 I^- 、Cd、Hg、As、Se 和 Pb 等 23 项无机指标对研究区地下水进行质量评价.结果显示,研究区无 I 类水,II 类水样品占比 5.89%,III 类水样品占 39.56%,IV 类水样品占 35.57%,V 类水样品占 18.99%.由图1和图3可见,超 III 类水主要分布在城镇化发达的三角洲平原区,面积占比约

20%. II类、III类水主要分布在三角洲周缘的丘陵台地及河谷平原区,面积占比约80%.研究区地下水NO₃⁻质量浓度单指标评价结果超III类水^[26]样品87组,占比5.7%.地下水NO₃⁻质量浓度超过88.6 mg·L⁻¹或毫克当量百分比超过25%的样品共有306组,占19.9%.由图1和图3可见,NO₃型水点分布广泛,多在丘陵区及其与平原区交界处.其中广州、东莞、佛山和珠海等地区受城镇化和工业化影响出现了条带状的高TDS硝酸型水,而在周边丘陵河谷区分布低TDS硝酸型水.其中,部分低TDS硝

酸型水样品,地下水水质相对较好,各离子组分均未超出III类水标准限值(图1和图3),但是硝酸根离子已成为地下水的主要组分,地下水水质呈恶化趋势.西江东江平原区,人口密集,受高强度人为输入影响,NO₃⁻浓度明显升高,但由于该区受工业废水及海咸水入侵影响,地下水溶解性盐类含量明显升高,NO₃⁻质量浓度超出III类水标准限值(88.6 mg·L⁻¹)但未影响水化学类型;然而城镇化、工业化导致该区人为输入来源的HCO₃·Cl型、SO₄型、SO₄·Cl型和Cl型水的频繁显现.

表1 研究区不同城镇化水平区地下水化学组分统计¹⁾/mg·L⁻¹

Table 1 Chemical composition of groundwater in areas with different levels of urbanization in the study area/mg·L ⁻¹								
分区	检测项目	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	COD	TDS	总硬度	pH
	标准值	0.64	88.6	4.23	—	1 000	450	6.5~8.5
林地(n=109)	极小值	ND	0.01	ND	0.24	11.80	0.40	4.51
	极大值	8.00	110.06	5.29	13.10	1 003.89	316.55	7.98
	均值	0.31	16.35	0.22	1.65	140.36	54.92	6.24
	变异系数/%	387.2	126.1	370.2	102.9	93.7	100.4	12.2
	超标率/%	6.4	2.7	0.9	—	0.9	0	—
耕地(n=376)	极小值	ND	ND	ND	0.24	15.77	1.90	4.28
	极大值	6.40	170.16	11.64	29.50	19 536.00	1 946.00	8.20
	均值	0.08	23.20	0.21	2.14	257.86	93.11	6.44
	变异系数/%	547.1	105.1	449.4	131.6	406.6	128.7	10.5
	超标率/%	0.8	2.3	0.8	—	1.1	0.8	—
2009~2018年新增建设用地(n=679)	极小值	ND	ND	ND	0.24	16.60	0.20	3.89
	极大值	180.00	276.11	31.65	160.00	12 481.6	5 053.04	11.47
	均值	2.45	30.33	0.91	2.69	420.36	176.16	6.57
	变异系数/%	470.2	114.0	343.3	282.7	212.5	170.8	12.8
	超标率/%	15.9	6.6	5.2	—	4.1	4.6	—
耕地2008年前形成建设用地(n=374)	极小值	ND	ND	ND	0.24	20.70	1.10	4.30
	极大值	70.00	290.35	23.91	29.05	22 893.00	4 871.61	10.76
	均值	2.06	36.70	1.55	2.76	654.15	215.72	6.70
	变异系数/%	344.0	94.9	210.3	131.8	309.8	177.2	10.4
	超标率/%	24.3	8.3	10.4	—	4.3	4.3	—

1) 标准值为地下水质量标准(GB/T 14848-2017)^[26]规定的限值;ND表示未检出,计算时ND作零处理;—表示不存在;n表示样品数量(组)

2.2.2 硝酸型地下水赋存环境特征

本研究运用NO₃⁻绝对含量和毫克当量百分比“双因子法”识别人类活动引起的硝酸盐污染(图7).以2017年发布的地下水质量标准^[26]硝酸盐III类水限值(88.6 mg·L⁻¹)和影响水化学类型的毫克当量百分比(25%)为标准,将数据点分为4类(图3和图7).硝酸根未超标非硝酸型水(I区),地下水NO₃⁻质量浓度小于III类水标准(88.6 mg·L⁻¹),且毫克当量百分比小于25%,NO₃⁻未超标也未参与水化学类型命名,此类水点NO₃⁻浓度受人类活动影响相对较小.硝酸根超标非硝酸型水(II区),地下水NO₃⁻质量浓度超过了III类水标准,毫克当量百分比小于25%,NO₃⁻超标但未参与水化学类型命名,此类水点NO₃⁻浓度受人类活动影响较大,但由于区内地下水溶解盐类较高,NO₃⁻质量浓度高但未影响水

化学类型.硝酸根超标硝酸型水(III区):地下水NO₃⁻质量浓度超过了III类水标准,且毫克当量百分比大于25%,NO₃⁻超标且参与水化学类型命名,此类水点NO₃⁻浓度受人类活动影响大,由于区内地下水溶解盐类含量较高,且已经影响到水化学类型,属于高TDS硝酸型水.硝酸根未超标硝酸型水(IV区):地下水NO₃⁻质量浓度小于III类水标准,毫克当量百分比大于25%,NO₃⁻未超标但参与水化学类型命名,此类水点NO₃⁻浓度受到了人类活动影响相对较小,由于其本身溶解盐类含量较低,所以NO₃⁻质量浓度较低但已经影响到了其水化学类型,属于低TDS硝酸型水.在全区1 538个数据中,I区有1 231个,占比80.03%,II区共有23个,占比1.50%,III区共有65个,占比4.23%,IV区共有219个,占比14.24%.

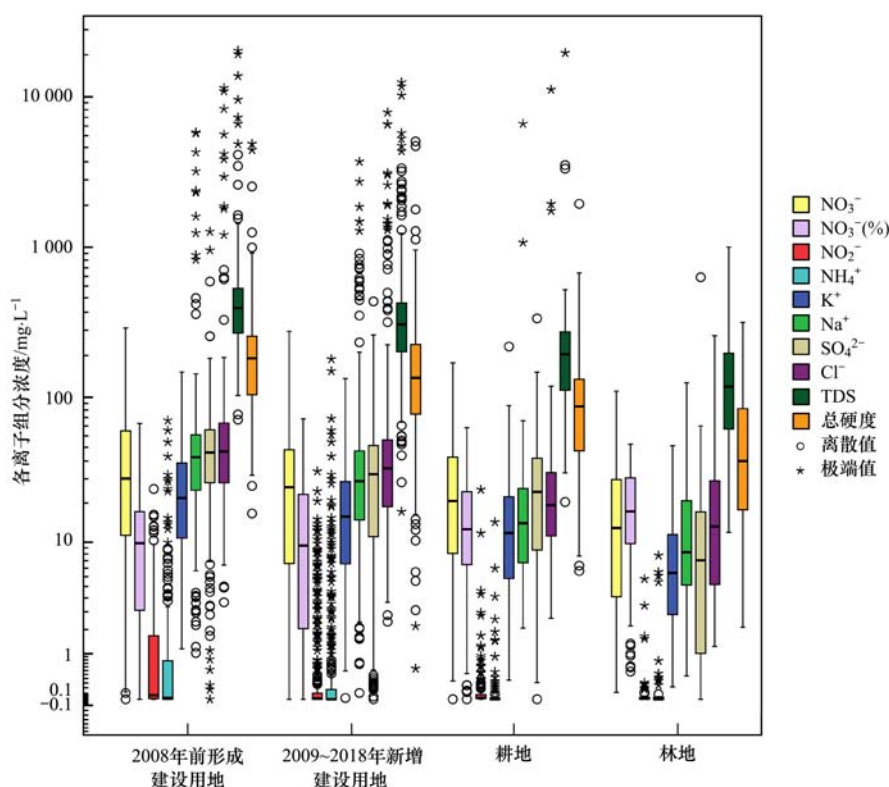


图6 不同城镇化水平各离子组分箱图

Fig. 6 Box diagram of ion components in areas with different levels of urbanization

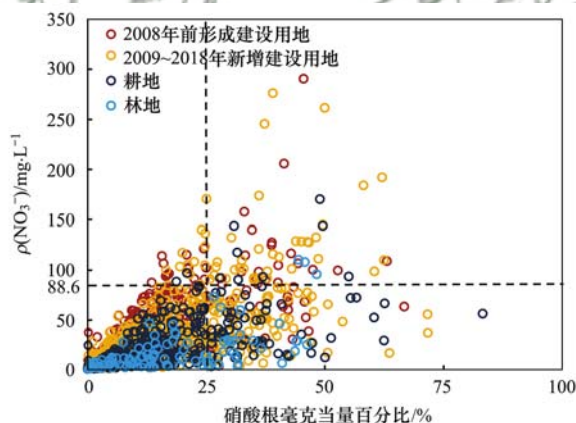


图7 基于“双因子”法的硝酸型水识别分布

Fig. 7 Distribution map of NO_3^- -type waters based on the “double factor” method

通常,硝酸型水具有 TDS 及总硬度含量偏低和 Cl^- 及 SO_4^{2-} 质量浓度较高等特征。由 Piper 三线图可知(图 4),研究区硝酸型水阳离子在左侧三角形中分布比较集中,没有明显的水化学异常,但右侧阴离子三角形中,硝酸型水 Cl^- 和 SO_4^{2-} 毫克当量百分比比较大。研究区硝酸型水中, Cl^- 参与水化学类型命名的占 64.01%, SO_4^{2-} 参与命名的占 15.57%,说明硝酸盐影响大的区域地下水阴离子 SO_4^{2-} 和 Cl^- 含量较高,徐进等^[13]在研究柳江盆地硝酸型水赋存特征时也得出了类似的结论。硝酸型地下水的 NO_3^- 质

量浓度与 TDS、总硬度、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 均具有良好的线性正相关关系(图 8)。高 TDS 硝酸型水往往具有较高的硝酸盐污染荷载,而低 TDS 硝酸型水通常污染荷载相对较小。低 TDS 硝酸型水各离子组分和 NO_3^- 浓度均相对较低,但 NO_3^- 已经成为参与地下水化学类型命名的主要组分,表明地下水水质已经受人类活动影响并开始恶化。

2.3 硝酸型地下水的成因分析

2.3.1 地下水硝酸盐氮来源

研究区硝酸型地下水中 NO_3^- 与 Cl^- 、 K^+ 、TDS 和总硬度均具有良好的线性正相关关系(图 8)。从可图 8(a) 知,硝酸型地下水中 NO_3^- 与 Cl^- 具有相似的来源与途径。 Cl^- 是自然界中的保守离子,其可能来源为人畜排泄物、生活污水和海水入侵。硝酸型水通常具有低 TDS 特征,其 TDS 含量远低于海水。因此,珠江三角洲硝酸型水主要受生活污水、人畜粪便或垃圾渗滤液泄漏影响。区内硝酸型地下水 NO_3^- 与 K^+ 浓度呈显著地正相关关系[图 8(b)],表明农业化肥的使用是研究区地下水硝酸盐氮的来源之一^[19]。此外,为了进一步区分硝酸盐污染的来源,利用 Panno 等^[27]自主研发的 I/Na-Br 模型对地下水各离子来源进行识别。结果表明(图 9),不同类型的硝酸型地下水中硝酸盐氮[图 9(a)]和不同城镇化水平地区地下水中硝酸盐氮[图 9(b)]均主要来自

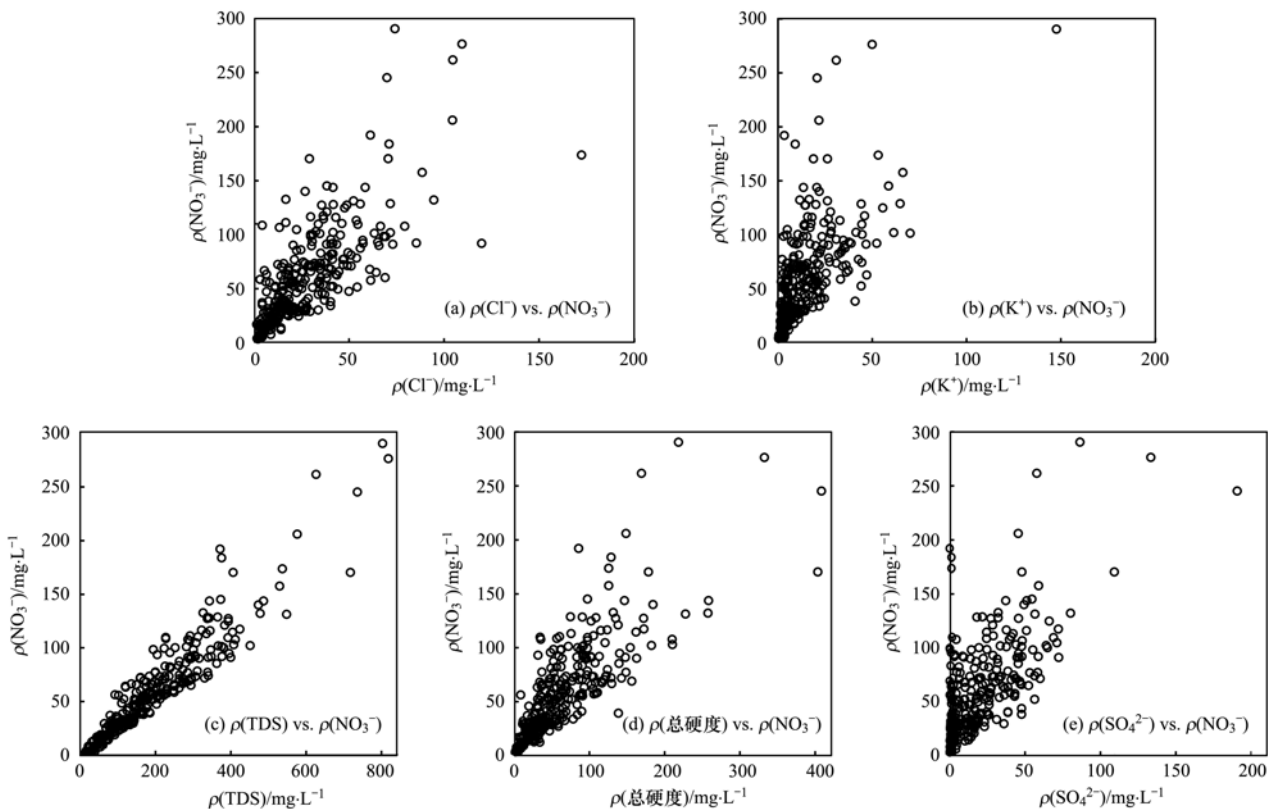


图 8 硝酸型地下水中 NO_3^- 与 TDS、总硬度、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 K^+ 的关系

Fig. 8 Relationships between NO_3^- vs. TDS, total hardness, Cl^- , SO_4^{2-} , and K^+ in NO_3^- -type groundwater

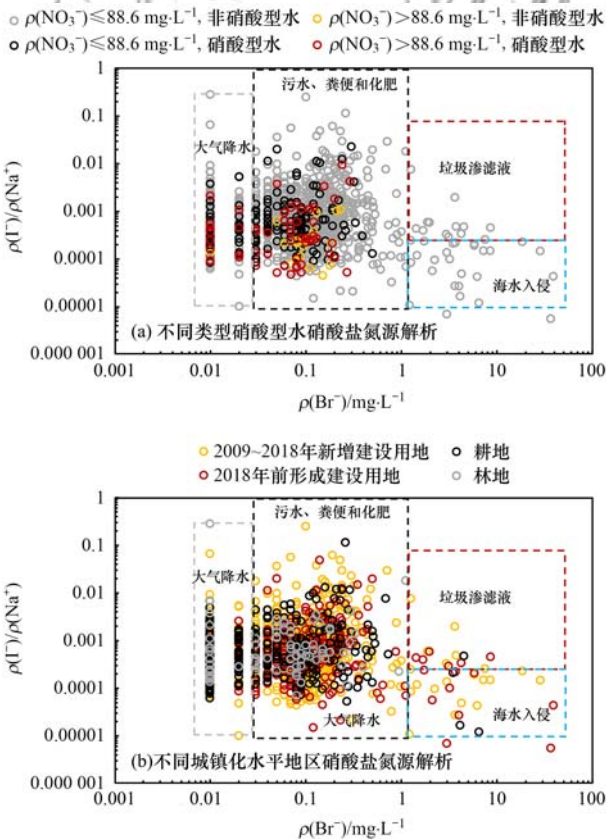


图 9 利用 I^-/Na^+ 比率和 Br^- 浓度的关系进行硝酸盐氮源解析

Fig. 9 Relationships between the I^-/Na^+ ratios and Br^- concentrations showing the separation of NO_3^- -N sources

污水、粪便和化肥,占地下水样品总数的 82.4%。此外,研究区 14.9% 样品的硝酸盐氮来源于大气降水。部分城镇化地区非硝酸型地下水中硝酸盐氮来源于海咸水入侵 (1.9%) 及垃圾渗滤液泄漏 (0.9%)。调查数据显示,分布于三角洲周缘的河谷区和山间谷地的硝酸型地下水包气带颗粒粗,地下水位埋深较浅,防污性能较差,且多为城乡结合部,城镇化扩张导致该区人口密度增大,但排污管道还不健全,生活污水和人畜粪便的泄漏成为地下水中硝酸盐氮的主要污染源。另外,该区农业菜园所占比重较大,农业氮肥的淋滤下渗也是该区地下水硝酸盐升高的重要因素。

2.3.2 硝酸型地下水水化学演化过程

本研究 Gibbs 图表明 (图 10), 研究区硝酸型地下水样品点主要分布在岩石风化和阳离子交换作用两个区域,高 TDS 硝酸型水更靠近阳离子交换区域。研究区高 TDS 硝酸型水 $\rho(\text{Na}^+)/[\rho(\text{Na}^+) + \rho(\text{Ca}^{2+})]$ 介于 0.3 ~ 0.8 之间, TDS 值介于 200 ~ 800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。表明硝酸型水尤其是高 TDS 硝酸型水在发生水岩相互作用的同时,受人类活动污染输入影响, K^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ 等离子的输入在阳离子交换作用下最终导致了 TDS 和总硬度等的升高^[28]。此外,三角洲平原区受蒸发浓缩或海咸水入侵作用影响表

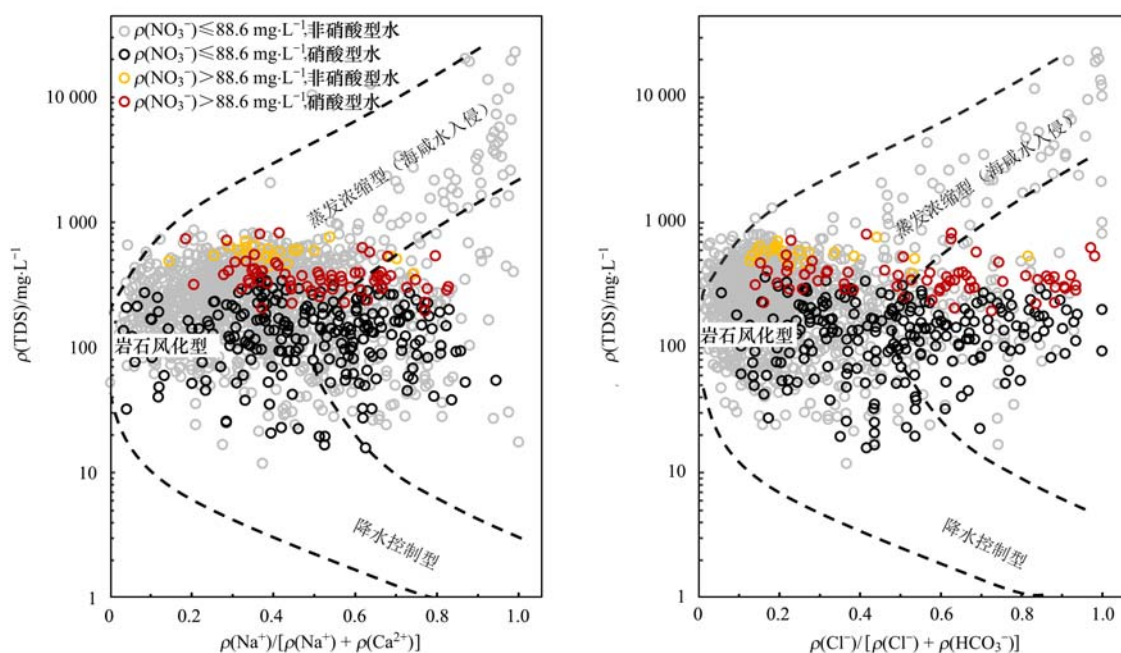


图 10 硝酸型地下水化学组分 Gibbs 图

Fig. 10 Gibbs graphs of the hydrochemical compositions of NO_3 -type groundwater

现为 TDS、 Na^+ 和 Cl^- 同时升高. 研究区地下水各离子组分主要受风化溶滤、阳离子交换作用及海咸水入侵影响.

2.3.3 基于“主成分分析”的硝酸型地下水驱动因素

应用主成分分析法(PCA)对研究区硝酸型地下水主要离子间的关系进行分析,探讨硝酸型地下水的赋存特征及主要控制因素. 本研究选择影响地下水水质的 15 个主要水质参数,对 284 组硝酸型地下水化学数据进行了 KMO 检验和 Barlett 球形检验,结果显示(表 2),KMO 值为 0.635, Barlett 球形检验值为 4 815.675 ($P < 0.001$). 基于特征值大于 1 的筛选要求,识别出引起研究区硝酸型地下水水质恶化的 3 个主控因子,累积方差为 77.215%. 因子载荷矩阵详见表 2.

第一主成分(PC1)的贡献率为 41.617%,其中 Cl^- 、TDS、 NO_3^- 、 Na^+ 和电导率(EC)荷载大,与 PC1 表现出强正相关关系;总硬度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 与 PC1 表现出中等正相关关系. 表明研究区硝酸型地下水受人类活动影响强烈,地下水化学特征已经发生了明显变化,水化学类型复杂化, Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 已经成为硝酸型地下水的主要阴离子组分. Cl^- 、TDS、 Na^+ 和 EC 与 NO_3^- 呈强烈正相关关系,说明生活污水^[29, 30]和海水入侵^[31]可能是地下水硝酸盐污染的主要来源. 由于硝酸型水多分布在丘陵区和平原区交界处,远离海洋,且硝酸型水样品 TDS 和总硬度远低于海水组分,且海水中

NO_3^- 浓度低^[12],进一步研究表明生活污水和粪肥等的泄漏可能是这些组分的主要污染来源. 总硬度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 呈较强的正相关关系,表明城镇化过程工业废水的泄漏可能是研究区地下水硝酸盐的另一重要来源^[18]. 已有研究表明^[19, 32],过量施用氮肥和钾肥通常是地下水中 K^+ 和 NO_3^- 的重要来源之一. 研究区耕地硝酸型水占比 17.6% (图 3 和图 7),说明农业化肥的过量使用促使地下水 K^+ 和 NO_3^- 浓度升高. 总之,PC1 表明,生活污水和工业废水的下渗以及粪肥和氮肥的泄漏是地下水硝酸盐污染的主要来源,城镇化和工业化以及农业活动是硝酸型地下水频繁发生的主要驱动力.

第二主成分(PC2)的贡献率为 21.173%,pH、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、总硬度、 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 表现出较强-中等正相关关系. 表明硝酸型地下水化学组分受水岩作用影响^[30]. 此外,珠江三角洲地表水 pH 值介于 6.9~8.4^[12],为中性或弱碱性水, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 是其主要离子组分^[7]. 珠三角农业区主要引地表水灌溉,受河水灌溉补给,地下水 pH、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度会有所升高. 此外,基岩山区碳酸盐岩裂隙水多为 Ca-HCO_3 型水,位于丘陵台地区的河谷平原及山间谷地硝酸型地下水受丘陵区基岩裂隙水侧向补给 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 也会有所升高. PC2 代表水岩相互作用、河水灌溉补给及基岩裂隙水侧向补给.

第三主成分(PC3)的贡献率为 14.425%, NO_2^- 、COD 和 NH_4^+ 表现出强正相关关系. PC3 表明研究

区河湖相地层中富含的有机质矿化和城镇区化粪池泄漏所形成的还原环境,硝化作用受到抑制,地下水中 NH_4^+ 和 NO_2^- 离子明显升高.

表 2 硝酸型地下水主要离子主成分分析¹⁾

Table 2 Principal component analysis of the major ions in NO_3^- -type groundwater

指标	PC1	PC2	PC3
Cl^-	0.910	-0.173	0.074
TDS	0.910	0.384	0.115
NO_3^-	0.890	0.235	0.118
Na^+	0.889	-0.152	0.174
EC	0.846	0.367	0.177
总硬度	0.697	0.665	0.007
Mg^{2+}	0.648	0.414	-0.133
K^+	0.617	0.192	0.004
SO_4^{2-}	0.613	0.568	0.055
pH	-0.164	0.803	0.157
HCO_3^-	0.327	0.772	0.071
Ca^{2+}	0.655	0.685	0.048
NO_2^-	-0.003	0.034	0.867
COD	-0.006	0.310	0.860
NH_4^+	0.252	-0.069	0.725
特征值	6.243	3.176	2.164
方差贡献率/%	41.617	21.173	14.425
累计贡献率/%	41.617	62.790	77.215

1) 黑体字表示各主成分主要影响指标

3 结论

(1) 珠江三角洲地区硝酸型水占比 18.5%, 主要分布于丘陵台地区的河谷平原及山间谷地. 其中广州、东莞、佛山和珠海等地区受城镇化和工业化影响出现了条带状的高 TDS 硝酸型水, 而在周边丘陵河谷区分布低 TDS 硝酸型水. 西江东江平原区, 受工业废水及海咸水入侵影响, 地下水 TDS 明显升高, 该区 NO_3^- 超标但未影响水化学类型, 然而工业化导致该区 SO_4 型水频繁显现.

(2) 硝酸型水通常具有 TDS 和总硬度含量偏低, Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 K^+ 质量浓度较高等特征. 硝酸型水的形成主要受生活污水、工业废水、农业氮肥、化粪池和垃圾渗滤液泄漏等影响. 高 TDS 硝酸型水的污染负荷往往高于低 TDS 硝酸型水. 城镇化是研究区硝酸型水显现的主要驱动力. 城镇化进程中, 人口聚集、经济增长和建设用地扩张等引起的土地利用类型变化是研究区地下水中硝酸盐含量的重要影响因素. 研究区林地分布低 TDS 硝酸型水, 表明林地区地下水质量虽然较好但已受人类活动的影响具有潜在污染风险, 应引起高度重视.

参考文献:

[1] Costa D, Burlando P, Priadi C, *et al.* The nitrogen cycle in highly urbanized tropical regions and the effect of river-aquifer interactions: the case of Jakarta and the Ciliwung River [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2016, **192**: 87-100.

[2] Masetti M, Poli S, Sterlacchini S, *et al.* Spatial and statistical assessment of factors influencing nitrate contamination in groundwater [J]. *Journal of Environmental Management*, 2008, **86**(1): 272-281.

[3] Shuler C K, El-Kadi A I, Dulai H, *et al.* Source partitioning of anthropogenic groundwater nitrogen in a mixed-use landscape, Tutuila, American Samoa [J]. *Hydrogeology Journal*, 2017, **25**(8): 2419-2434.

[4] Gu B J, Ge Y, Chang S X, *et al.* Nitrate in groundwater of China: sources and driving forces [J]. *Global Environmental Change*, 2013, **23**(5): 1112-1121.

[5] Wang S Q, Zheng W B, Currell M, *et al.* Relationship between land-use and sources and fate of nitrate in groundwater in a typical recharge area of the North China Plain [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **609**: 607-620.

[6] Hu K L, Huang Y F, Li H, *et al.* Spatial variability of shallow groundwater level, electrical conductivity and nitrate concentration, and risk assessment of nitrate contamination in North China Plain [J]. *Environment International*, 2005, **31**(6): 896-903.

[7] Ju X T, Xing G X, Chen X P, *et al.* Reducing environmental risk by improving N management in intensive Chinese agricultural systems [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, **106**(9): 3041-3046.

[8] Gu B J, Dong X L, Peng C H, *et al.* The long-term impact of urbanization on nitrogen patterns and dynamics in Shanghai, China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **171**: 30-37.

[9] Mor S, Ravindra K, Dahiya R P, *et al.* Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, **118**(1-3): 435-456.

[10] 刘兴权, 许晶玉, 江丽华, 等. 山东省种植区地下水硝酸盐污染空间变异及分布规律研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2010, **29**(6): 1172-1179.

[10] Liu X Q, Xu J Y, Jiang L H, *et al.* Spatial variability and distribution pattern of groundwater nitrate pollution in farming regions of Shandong Province, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, **29**(6): 1172-1179.

[11] 杨静, 肖天昀, 李海波, 等. 江汉平原地下水中硝酸盐的分布及影响因素 [J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(2): 710-718.

[11] Yang J, Xiao T Y, Li H B, *et al.* Spatial distribution and influencing factors of the $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration in groundwater in Jiangnan Plain [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(2): 710-718.

[12] Huang G X, Liu C Y, Sun J C, *et al.* A regional scale investigation on factors controlling the groundwater chemistry of various aquifers in a rapidly urbanized area: a case study of the Pearl River Delta [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **625**: 510-518.

[13] 徐进, 何江涛, 彭聪, 等. 柳江盆地浅层地下水硝酸型水特征和成因分析 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(9): 4142-4149.

[13] Xu J, He J T, Peng C, *et al.* Characteristics and genesis of NO_3 type water in shallow groundwater in Liujiang Basin [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4142-4149.

[14] 朱亮, 杨明楠, 张玉玺, 等. 东胜城区及周边地区浅层地下水硝酸盐分布及影响因素研究 [J]. *水资源与水工程学报*, 2016, **27**(5): 37-41, 45.

[14] Zhu L, Yang M N, Zhang Y X, *et al.* Research on distribution and influence factor of nitrate of shallow groundwater in Dongsheng and surrounding area [J]. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 2016, **27**(5): 37-41, 45.

- [15] 周迅, 朱春芳. 福建省晋江市浅层地下水硝酸盐含量特征及其水化学指示意义[J]. 地球学报, 2014, **35**(2): 177-182.
Zhou X, Zhu C F. The nitrate content characteristics of shallow groundwater in Jinjiang city, Fujian province, and their hydrochemical indication significance [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2014, **35**(2): 177-182.
- [16] 苑丽华. 松嫩平原地下水化学特征[J]. 地质与资源, 2006, **15**(2): 122-124, 132.
Yuan L H. Hydrochemistry of the groundwater in Songnen Plain [J]. Geology and Resources, 2006, **15**(2): 122-124, 132.
- [17] 廖磊, 何江涛, 彭聪, 等. 地下水次要组分视背景值研究: 以柳江盆地为例[J]. 地学前缘, 2018, **25**(1): 267-275.
Liao L, He J T, Peng C, *et al.* Methodologies in calculating apparent background values of minor components in groundwater: a case study of the Liujiang Basin [J]. Earth Science Frontiers, 2018, **25**(1): 267-275.
- [18] Zhang M, Huang G X, Liu C Y, *et al.* Distributions and origins of nitrate, nitrite, and ammonium in various aquifers in an urbanized coastal area, south China [J]. Journal of Hydrology, 2020, **582**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2019.124528.
- [19] Huang G X, Sun J C, Zhang Y, *et al.* Impact of anthropogenic and natural processes on the evolution of groundwater chemistry in a rapidly urbanized coastal area, South China [J]. Science of the Total Environment, 2013, **463-464**: 209-221.
- [20] 广东省统计局. 广东统计年鉴 2019[M]. 北京: 中国统计出版社, 2019.
- [21] GB/T 8538-1995, 饮用天然矿泉水检验方法[S].
- [22] Zhang F E, Huang G X, Hou Q X, *et al.* Groundwater quality in the Pearl River Delta after the rapid expansion of industrialization and urbanization: distributions, main impact indicators, and driving forces [J]. Journal of Hydrology, 2019, **577**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2019.124004.
- [23] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. Science, 1970, **170**(3962): 1088-1090.
- [24] 吕晓立, 刘景涛, 朱亮, 等. 兰州市地下水中“三氮”污染特征及成因[J]. 干旱区资源与环境, 2019, **33**(1): 95-100.
Lv X L, Liu J T, Zhu L, *et al.* Distribution and source of nitrogen pollution in groundwater of Lanzhou city [J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2019, **33**(1): 95-100.
- [25] 支兵发. 珠江三角洲平原高铵地下水的形成演化[J]. 安全与环境工程, 2015, **22**(4): 1-9.
Zhi B F. Formation and evolution of high ammonium groundwater in the Pearl River Delta plain [J]. Safety and Environmental Engineering, 2015, **22**(4): 1-9.
- [26] GB/T 14848-2017, 地下水质量标准[S].
- [27] Panno S V, Hackley K C, Hwang H H, *et al.* Characterization and identification of Na-Cl sources in ground water [J]. Groundwater, 2006, **44**(2): 176-187.
- [28] 单晓杰, 何江涛, 张小文, 等. 基于人为活动影响识别的区域地下水水质演化预测: 以石家庄地区为例[J]. 现代地质, 2020, **34**(1): 189-198.
Shan X J, He J T, Zhang X W, *et al.* Prediction of regional groundwater quality evolution affected by human activities: a case study of Shijiazhuang area [J]. Geoscience, 2020, **34**(1): 189-198.
- [29] Widory D, Petelet-Giraud E, Négrel P, *et al.* Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: a synthesis [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(2): 539-548.
- [30] Jin Z F, Qin X, Chen L X, *et al.* Using dual isotopes to evaluate sources and transformations of nitrate in the West Lake watershed, eastern China [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2015, **177-178**: 64-75.
- [31] Liu C Q, Li S L, Lang Y C, *et al.* Using $\delta^{15}\text{N}$ -and $\delta^{18}\text{O}$ -values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, southwest China [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(22): 6928-6933.
- [32] Jiang Y J, Wu Y X, Groves C, *et al.* Natural and anthropogenic factors affecting the groundwater quality in the Nandong karst underground river system in Yunnan, China [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2009, **109**(1-4): 49-61.

CONTENTS

Continuous PM _{2.5} Composition Measurements for Source Apportionment During Air Pollution Events	CAI Fan-tao, SHANG Yue, DAI Wei, <i>et al.</i> (4575)
Orographic Influences on the Spatial Distribution of PM _{2.5} on the Fen-Wei Plain	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, SUN Cong-jian, <i>et al.</i> (4582)
Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Under Winter Haze Conditions in Central China: A Case Study of Huanggang, Hubei Province	LI Xing-yu, MAO Yao, CHEN Zhan-le, <i>et al.</i> (4593)
Concentration and Reactivity of Carbonyl Compounds in the Atmosphere of North China	HUANG Yu, CHEN Xi, WANG Ying-hong, <i>et al.</i> (4602)
Characteristics of O ₃ Pollution and Key Precursors in Chengdu During Spring	HAN Li, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (4611)
O ₃ Source Characteristics of an Industrial Area in the Yangtze River Delta Based on Boundary Observations	HUANG Qing, HUANG Yin-zhi, ZHANG Shan, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics and Source of VOCs During O ₃ Pollution Between August to September, Langfang Development Zones	ZHANG Jing-qiao, WANG Hong-liang, FANG Xiao-yun, <i>et al.</i> (4632)
Coating-derived VOCs Emission Characteristics and Environmental Impacts from the Furniture Industry in Guangdong Province	ZENG Chun-ling, SHAO Xia, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i> (4641)
Response of Air Quality to COVID-19 Lockdown in Xiamen Bay	XU Chao, WU Shui-ping, LIU Yi-jing, <i>et al.</i> (4650)
Similarities and Differences of Valley Winds in the Beijing Plain and Yanqing Areas and Its Impact on Pollution	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4660)
Characteristics of Atmospheric Particulate Matter Pollution and the Unique Wind and Underlying Surface Impact in the Twain-Hu Basin in Winter	ZHU Yan, ZHAO Tian-liang, BAI Yong-qing, <i>et al.</i> (4669)
Conversion Characterizations of Sulfate Ion and Nitrate Ion in Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	YANG Liu, HE Qing, SHENG Zhong-yi (4678)
Water Chemical Characteristics and Influence of Exogenous Acids in the Yangtze River Basin	WANG Qi, YU Shi, JIANG Ping-ping, <i>et al.</i> (4687)
Effects of Land Use on Nutrient Concentrations in the Inflow River of Lake Taihu, China	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4698)
Diversity of Zooplankton and Niche Characteristics of Keystone Species in the Weihe River Based on eDNA	LIANG Dong, XIA Jun, SONG Jin-xi, <i>et al.</i> (4708)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Aquatic Environment of Sanya City, China	REN Bing-nan, GENG Jing (4717)
Screening of Priority Pollutants and Risk Assessment for Surface Water from Shengjin Lake	GONG Xiong-hu, DING Qi-qi, JIN Miao, <i>et al.</i> (4727)
Long-term Changes and Drivers of Ecological Security in Shahe Reservoir, China	YANG Wen-bin, DUAN Wen-xiu, CUI Yang, <i>et al.</i> (4739)
Seasonal Variation and Influencing Factor Analysis of Antibiotic Resistance Genes in Water Supply Reservoirs of Central China	ZHANG Kai, XIN Rui, LI Kuang-jia, <i>et al.</i> (4753)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of NO ₃ -Type Groundwater in the Rapidly Urbanizing Pearl River Delta	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (4761)
Spatial Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water in the Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i> (4772)
Identification of Dredging Depths Based on Sediment Vertical Distribution Profiles of Total Nitrogen and Total Phosphorus and Their Adsorption-desorption Equilibria	ZHOU Ya-ting, CHEN Xing-hong, LI Li-qing, <i>et al.</i> (4781)
Role of Borate and Phosphate Buffers in the Degradation of Organic Compounds in a PMS/Co ²⁺ System: Influencing Factors and Mechanisms	WAN Qi-qi, CHEN Zhu-hao, CAO Rui-hua, <i>et al.</i> (4789)
Degradation 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether by Activated Peroxymonosulfate Using Magnetic Biochar Supported α -MnO ₂	LI Xin, YIN Hua, LUO Hao-yu, <i>et al.</i> (4798)
Characteristics and Mechanisms of Bacteriophage MS2 Inactivation in Water by UV Activated Sodium Persulfate	ZHANG Chong-miao, YANG Hao-ming, WANG Zhen (4807)
Adsorption Characteristics of Phosphate on Cerium Modified Water Hyacinth Biochar	WANG Guang-ze, ZENG Wei, LI Shuai-shuai (4815)
Removal Efficiency and Mechanism of Ammonia Nitrogen in a Low Temperature Groundwater Purification Process	LI Dong, LIU Meng-hao, ZHANG Rui-miao, <i>et al.</i> (4826)
Speciation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal(loid)s in the Municipal Sewage Sludge of China	GENG Yuan-meng, ZHANG Chuan-bing, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (4834)
Meta-analysis of Microbial Communities in the Activated Sludge of Wastewater Treatment Plants Under Different Climate Types	YANG Si-hang, QIN Ze-sheng, LIANG Man-chun (4844)
Partial Nitrification and Anaerobic Ammonia Oxidation Synergistic Denitrification to Remove Nitrogen and Carbon from Domestic Sewage	QIN Yan-rong, YUAN Zhong-ling, ZHANG Ming, <i>et al.</i> (4853)
Cultivation and Performance Analysis of Simultaneous Partial Nitrification, ANAMMOX, and Denitrification Granular Sludge	ZHOU Feng, LIU Yong-di, LI Wei (4864)
Application of Various Methods to Extract Microplastic from Typical Soils in China	ZHAO Xiao-li, LIU Zi-han, CONG Chen-yu, <i>et al.</i> (4872)
Evaluation and Sources of Heavy Metal Pollution in the Surface Soil of the Qaidam Basin	CHEN Liang, ZHANG Xi-ying, TANG Qi-liang, <i>et al.</i> (4880)
Content and Ecological Risks of Heavy Metals in Soil with Different Land Uses in a Rapidly Urbanizing Area	LI Meng-ting, SHEN Cheng, WU Jian, <i>et al.</i> (4889)
Selenium Geochemical Characteristics and Influencing Factors of Paddy Fields in Du'an County, Guangxi	LIU Fei, YANG Ke, XU Ren-ting, <i>et al.</i> (4897)
Carbonized Apple Branches Decrease the Accumulation and Damage of Cadmium on Apple Rootstock by Reducing DTPA-Cd in Soil	DENG Bo, XUN Mi, ZHANG Wei-wei, <i>et al.</i> (4908)
Accumulation and Health Risk of Heavy Metals in Cereals, Vegetables, and Fruits of Intensive Plantations in Hainan Province	YANG Jian-zhou, WANG Zhen-liang, GAO Jian-weng, <i>et al.</i> (4916)
Correlation Analysis among Environmental Antibiotic Resistance Genes Abundance, Antibiotics Concentrations, and Heavy Metals Concentrations Based on Web of Science Searches	MIAO Sun, CHEN Lei, ZUO Jian-e (4925)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Farmland Soil in Yinchuan	ZHANG Xiao-hong, TAO Hong, WANG Ya-juan, <i>et al.</i> (4933)
Effect of Manure from Different Sources on the Leaching of Antibiotics in Soil	LI Bin-xu, ZHU Chang-xiong, SONG Ting-ting, <i>et al.</i> (4942)
Analysis of the Traits of Nitrogen Metabolism Pathways for Several Forest Soils in Eastern China	LÜ Xue-li, ZHAO Yong-peng, LIN Qing-huo, <i>et al.</i> (4951)
Denitrification Rates and <i>nirS</i> -type Denitrifying Bacteria Community Structure Characteristics of Bulk and Rhizosphere Soil in Spring and Summer in the Alpine Wetlands of the Qinghai-Tibet Plateau	LI Yu-qian, MA Jun-wei, GAO Chao, <i>et al.</i> (4959)
Microbial Community Structure of Soil Methanogens and Methanotrophs During Degradation and Restoration of Reed Wetlands in the Songnen Plain	WANG Qiu-ying, WANG Na, LIU Ying, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Fluvio-aquic Soil Under Different Rotation Fallow	NAN Zhen-wu, LIU Zhu, DAI Hong-cui, <i>et al.</i> (4977)
Response of Photosynthetic Bacterial Community to Cadmium Contamination in Paddy Soil	LUO Lu-yun, JIN De-cai, WANG Dian-dong, <i>et al.</i> (4988)
Community Distribution of the Rhizospheric and Endophytic Bacteria of <i>Phragmites australis</i> and Their Limiting Factors in Iron Tailings	CAO Man-man, WANG Fei, ZHOU Bei-hai, <i>et al.</i> (4998)
Effects of Combination of Organic and Inorganic Nitrogen on Nitrification and Denitrification in Two Salinized Soils	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, ZHANG Wen-cong, <i>et al.</i> (5010)
Response of Yield, CH ₄ , and N ₂ O Emissions from Paddy Fields to Long-term Elevated CO ₂ Concentrations	YU Hai-yang, SONG Kai-fu, HUANG Qiong, <i>et al.</i> (5021)
Effects of Feedstock Material and Pyrolysis Temperature on Dissolved Organic Matter in Biochars	YAN Dai-hong, MA Ya-pei, SONG Kai-yue, <i>et al.</i> (5030)
Spatiotemporal Variations in Atmospheric Urban Heat Island Effects and Their Driving Factors in 84 Major Chinese Cities	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei (5037)
Research Progress in the Odorants and Their Emissions from Indoor Building Decoration Materials	ZHANG Wan-zhong, ZHANG Peng-yi (5046)