

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第12期

Vol.37 No.12

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

基于数值计算的细颗粒物采样管路传输损失评估 罗李娜,程真,朱雯斐,张强,楼晟荣,乔利平,晏乃强(4457)

南京北郊重金属气溶胶粒子来源分析 秦鑫,张泽锋,李艳伟,沈艳,赵姝慧(4467)

南京青奥会期间不同天气条件下大气气溶胶中水溶性离子的分布特征 师远哲,安俊琳,王红磊,邹嘉南,王俊秀(4475)

苏州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的季节变化及来源分析 王念飞,陈阳,郝庆菊,王欢博,杨复沫,赵晴,薄宇,贺克斌,姚玉刚(4482)

成都西南郊区春季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属潜在生态风险评价 杨怀金,杨德容,叶芝祥,张恒德,马学款,汤志亚,毛冬艳(4490)

泉州市大气降尘中稀土元素地球化学特征及来源解析 张棕巍,于瑞莲,胡恭任,胡起超,王晓明(4504)

青奥会期间基于 $\delta^{13}\text{C}$ 观测的大气 CO₂ 来源解析 徐家平,李旭辉,肖薇,次仁旺姆,温学发,刘寿东,杜雪婷,曹畅(4514)

民航飞机起飞过程气态污染物排放特征分析 韩博,黄佳敏,魏志强(4524)

畜禽养殖场空气中可培养抗生素耐药菌污染特点研究 张兰河,贺雨伟,陈默,高敏,仇天雷,王旭明(4531)

有序介孔材料过滤脱除纳米颗粒物 邢奕,王骢,路培,李子宜,刘应书,于晗(4538)

基于 DOC + CDPF 技术的公交车燃用生物柴油气态物道路排放特性 楼狄明,张允华,谭丕强,胡志远(4545)

亚热带浅水池塘水-气界面甲烷通量特征 龙丽,肖尚斌,张成,张文丽,谢恒,李迎春,雷丹,穆晓辉,张军伟(4552)

浙江汤浦水库浮游植物季节演替及其影响因子分析 马沛明,施练东,张俊芳,胡菊香,赵先富(4560)

太湖典型沉水植物生理指标对水质的响应 高敏,胡维平,邓建才,胡春华(4570)

利用 UV-vis 及 EEMs 对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性 黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,龙圣海,李扬,夏超,从海兵(4577)

三峡前置库汉丰湖试运行年水体水质现状及控制效果评估 杨兵,何丙辉,王德宝(4586)

太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评价 武旭跃,邹华,朱荣,王靖国(4596)

滇池不同湖区沉积物正构烷烃的分布特征及其环境意义 余丽燕,韩秀秀,黄晓虎,吴亚林,杨浩,黄涛,余艳红,黄昌春(4605)

洱海入湖河口湿地干湿季沉积物氮、磷、有机质垂向分布特征及污染风险差异性 王书锦,刘云根,王妍,侯磊,张超(4615)

蠡湖表层沉积物氮矿化过程及其赋存形态变化 赵丽,王书航,姜霞,黄晓峰,陈俊伊(4626)

三峡库区表层沉积物重金属含量时空变化特征及潜在生态风险变化趋势研究 卓海华,孙志伟,谭凌智,吴云丽,兰静(4633)

模拟巢湖流域氯菊酯的迁移转化和生态风险 刘亚莉,王继忠,彭书传,陈天虎(4644)

有机质胶体对卡马西平在多孔介质中迁移影响模拟实验 张思,何江涛,朱晓婧(4651)

无机型城市景观水体表观污染的悬浮颗粒物粒度分布特征:以中国运河苏州段为例 李倩倩,潘杨,贡丹燕,黄勇,夏侯刚(4662)

清水江流域岩石风化特征及其碳汇效应 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,吴永贵(4671)

南方典型农田区浅层地下水污染特征 郭卉,虞敏达,何小松,罗岳平(4680)

水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用 马燕华,苏春利,刘伟江,朱亚鹏,李俊霞(4690)

粗放型绿色屋顶对多环芳烃的控制效果 沈庆然,侯娟,李田(4700)

超滤的预处理工艺对比研究:化学混凝与电絮凝 赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志(4706)

QCM-D 与 AFM 联用解析 EfOM 在 SiO₂ 改性 PVDF 超滤膜表面的吸附机制 姜家良,王磊,黄丹曦,黄松,朱振亚,徐亚伟,李青青(4712)

群体感应淬灭菌的分离及其膜污染控制性能 赵畅,王文昭,徐期勇(4720)

水力负荷对生物沉淀池污染物净化性能的影响特性 王文东,马翠,刘荟,范银萍,刘国旗,张珂(4727)

外加微量 N₂H₄ 下 SBR 中硝化微生物特性 肖芄颖,张代钧,卢培利(4734)

部分半硝化 AGS-SBR 工艺的启动及其种群结构分析 鲁航,信欣,管蕾,邹长武,余静(4741)

典型油田多环芳烃污染对土壤反硝化微生物群落结构的影响 姚炎红,王明霞,左小虎,李振轮,罗锋,周志峰(4750)

生物强化膜生物反应器(MBR)处理邻苯二甲酸二乙酯(DEP)效果及微生物群落结构分析 张可,关允,罗鸿兵,陈伟,陈佳,陈强(4760)

开闭路条件下沉积物微生物燃料电池阳极细菌群落差异解析 吴义诚,邓全鑫,王泽杰,郑越,李岱霖,赵峰(4768)

全氟辛酸(PFOA)厌氧生物可降解性 李飞,陈轶丹,周真明,廖晓斌,马红芳,苑宝玲(4773)

水肥用量对玉米季土壤 CO₂ 排放的综合影响 杨硕欢,张保成,王丽,胡田田(4780)

福建西部山地水土流失区土壤呼吸的空间异质性 姚雄,余坤勇,曾琪,杨玉洁,张今朝,刘健(4789)

基于不确定性分析的土壤-水稻系统镉污染综合风险评估 杨阳,陈卫平,李艳玲,王美娥,彭驰(4800)

北京市不同地区土壤中的球囊霉素荧光特征及其与土壤理化性质的关系 柴立伟,刘梦娇,蒋大林,樊灏,曹晓峰,黄艺(4806)

准东煤炭产业区周边土壤重金属污染与健康风险的空间分布特征 刘芳,塔西甫拉提·特依拜,依力亚斯江·努尔麦麦提,王楠,杨春,夏楠,高宇潇(4815)

河北平原潮土中微生物对氮降解特征 张灿灿,庞会从,高太忠,张静,李晓玉,付胜霞(4830)

砷-非对蜈蚣草根不同碳基团的影响 廖晓勇,龚雪刚,阎秀兰,马旭,吴泽赢(4841)

碱性固体对污泥的调质堆肥影响及产品对土壤的改良潜力 蔡函臻,宁西翠,王权,张增强,任秀娜,李荣华,王美净, Mukesh Kumar Awasthi(4848)

不同热解及来源生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响 孙航,蒋煜峰,石磊平,慕仲锋,展惠英(4857)

南丹矿业活动影响区人群头发中重金属含量特征 田美玲,钟雪梅,夏德尚,伏凤艳,陆素芬,李黎,宋波(4867)

Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) 复合氧化物制备及其除氟性能 汪爱河,周康根,刘行,陈泉州,刘芳(4874)

铁锰复合氧化物/壳聚糖珠:一种环境友好型除磷吸附剂 付军,范芳,李海宁,张高生(4882)

不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属毒性浸出及生物可给性 王春峰,陈冠飞,朱艳臣,姚丹,皇晓晨,王连军(4891)

《环境科学》第37卷(2016年)总目录 (4899)

《环境科学》征稿简则(4466) 《环境科学》征订启事(4699) 信息(4489,4881)

南方典型农田区浅层地下水污染特征

郭卉^{1,2}, 虞敏达^{3,4}, 何小松^{3,4}, 罗岳平^{1,2*}

(1. 湖南省环境监测中心站, 长沙 410014; 2. 国家环境保护重金属污染监测重点实验室, 长沙 410014; 3. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 4. 中国环境科学研究院国家环境保护地下水污染模拟与控制重点实验室, 北京 100012)

摘要: 为分析我国南方农田生态系统浅层地下水污染特征及主要污染物的地球化学行为, 以太湖流域典型农田区域为对象, 联合常规水质分析方法、荧光光谱技术和多元统计分析手段, 研究了浅层地下水的水化学特性、溶解性有机物和重金属分布特征及其成因。结果表明, 研究区水体呈还原态, 浅层地下水的水化学类型为 HCO_3^- -Ca·Na, 三氮含量中硝态氮最高, 氨氮、亚硝态氮次之。类腐殖酸、类色氨酸和类酪氨酸为浅层地下水中溶解性有机物的主要组分, 由陆源与生物内源双重贡献。影响地下水中溶解性有机物分布的主要因素为地表水补给及地下水流动方向。所检测的 9 种重金属元素, Fe 和 Cr 平均浓度高于国家地下水环境质量 III 类标准, 且部分点位的 Fe、Cr、Mn、Zn 含量存在超标。相关性分析结果显示, 荧光性有机物变化特征可较好反映浅层地下水的污染状况, 其中类蛋白物质与氨氮密切相关; Cu、Ni 分布与 DOC 相关, 且主要络合于小分子荧光性有机物上。

关键词: 天然水化学; 有机物; 重金属; 三维荧光光谱; 浅层地下水; 太湖流域

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)12-4680-10 DOI: 10.13227/j.hjxk.201606139

Pollution Characteristics Analysis in Shallow Groundwater of Typical Farmland Area, Southern China

GUO Hui^{1,2}, YU Min-da^{3,4}, HE Xiao-song^{3,4}, LUO Yue-ping^{1,2*}

(1. Hunan Province Environmental Monitoring Centre, Changsha 410014, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring for Heavy Metal Pollutants, Changsha 410014, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 4. Innovation Base of Groundwater and Environmental System Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: To analyze the characteristics of shallow groundwater pollution in farmland ecosystem in south China and geochemical behavior of major pollutants in the environment, taking the typical farmland in Taihu River Basin as the object, combined with conventional analysis method of the water quality, fluorescence spectrum technology and multivariate statistical analysis method, the characteristics of the water chemistry in shadow groundwater and the distribution of the dissolved organic matter and the heavy metals were studied. The reasons for all the phenomena were researched as well. The result showed that, water body in the study area showed the reducing atmosphere, the main chemical types of shallow groundwater were HCO_3^- -Ca·Na, and compared to the contents of NH_3^- -N and NH_2^- -N, the concentration of NH_4^+ -N was higher. Dissolved organic matter of the shallow groundwater was composed of humic acid, tryptophan and tyrosine. And they were mainly derived from terrestrial and biological source. The distribution was affected by the flow direction of the surface water supplies and groundwater. In the detection of nine kinds of heavy metal elements, the average concentrations of Fe and Cr were higher than the national groundwater environmental quality in class III standard. And the contents of Fe, Cr, Mn, Zn elements at some points exceeded the standard. The results showed that fluorescent organic matter characteristics could better reflect the status of shallow groundwater pollution, in which the kind of protein-like substances was closely related to the ammonia nitrogen. The heavy metal elements Cu and Ni were associated with the dissolved organic matter and they were mainly complexed in small molecular fluorescent organic matter.

Key words: natural water chemistry; organic matter; heavy metal; fluorescence excitation-emission matrix spectra; shallow groundwater; Taihu River Basin

近 30 年来, 由于工业和农业迅速发展, 富营养化、重金属和有机污染物风险等问题频繁出现, 并受到广泛关注^[1,2]。受人类活动影响来源于多种点源和面源的污染物进入水体后, 改变水体中无机盐、阴阳离子的组成, 导致水体天然水化学特性变化^[3], 由此促进水体生态系统的紊乱, 进而对水体

中的有机污染物和重金属元素的迁移转化行为构成较大差异^[4]。随着淋滤、入渗及地表水的补给等多

收稿日期: 2016-06-20; 修订日期: 2016-07-27

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201309050)

作者简介: 郭卉(1983~), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向环境监测, E-mail: guohuihn@126.com

* 通讯联系人, E-mail: shancunyelao@tom.com

种方式进入地下环境中的污染物难以降解,长期存在并发生累积. 地下水中的有机污染物常常具有种类多、危害大等特点,而且通常在水环境中含量低,常规技术检出困难^[5],但现代光谱技术,如荧光光谱能够分析浓度极低有机物情况下无损地分析地下水有机物的组成和结构^[6,7].

农田地下水污染受农作物类型、耕作方式、肥料种类、水文地质条件等多种因素影响. 水稻是我国最主要的粮食作物,也是我国南方太湖流域的主要作物,为增高产量,该地区仅施氮量就高达 $300 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,且这些肥料施用时间集中,短时间内难以完成被水稻吸收,因此利用率较低^[8]. 同时,该地区工业经济发达,自上世纪起,冶金行业、电镀行业、机械加工等行业就已成为当地的主要经济支柱,由于这些行业在建立初期粗放型生产,致使重金属历史污染严重^[9,10].

基于此本研究选择太湖流域典型的农田生态系统单元为对象,在分析浅层地下水中无机盐和重金属组成、分布特征基础上,采用三维荧光光谱-平行因子分析方法提取地下水中荧光性有机物的组成信息,结合地域水文特征,分析浅层地下水中水化学、有机物及重金属组成分布特征及可能成因,初步阐明该地区浅层地下水有机物与其他污染物间的分布关系,掌握其地下水水质特征,以期为该地区地下水日后使用提供数据支撑,并为类似地域地下水污染监测和快速诊断提供科学依据

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于太湖流域常州段(图1),该农业活动区占地面积约 4.25 km^2 . 浅层地下水水位分布在 $4.49 \sim 4.62 \text{ m}$ 之间,绝对高程在 $5.52 \sim 5.54 \text{ m}$ 之间. 研究区属北亚热带向北温带过渡的气候区域,季风显著,雨热同步. 夏季气温最高,梅雨、暴雨、台风降水较多. 地层结构相对连续均匀,具有稳定的含水层和隔水层,其中潜水含水层多为全新世与晚更新世时期形成的湖积相、冲湖积相粉质黏土;微承压含水层以粉质黏土、粉质黏土夹粉砂为主,第一含水层岩性以粉质黏土、粉砂为主. 潜水接受雨水地表水体的补给,并对微承压水有越流补给作用. 研究区南临太滆运河(TGYH),东边毗邻锡溧漕河(XLCH),西南被农场滨(NCB)环绕,地表水体往往切割浅水含水层而与潜水连通,分布极为广泛,但由于潜水含水层颗粒细,渗透系数较小,水

力坡度极小,潜水与地表水体以互补、调控潜水水位为主. 在7~8月雨季时,河水水位较高,地表水体切割浅水含水层而与潜水连通,对浅层地下水的入渗、侧向补给较为明显.

研究区成土过程的特点是强烈的粘化与轻微的富铝化,在长期水旱交替耕作条件下形成的水稻土占土壤资源的63.2%,其次为红壤和黄棕壤. 研究区长期以水稻-小麦轮作方式耕作,广泛使用氯化烟碱类、苯甲酰胺类杀虫剂及酰胺类、黄酰脲类除草剂等农药;施用以尿素为主的氮肥、过磷酸钙为主要成分的磷肥及有机-无机复混肥料提高产量.

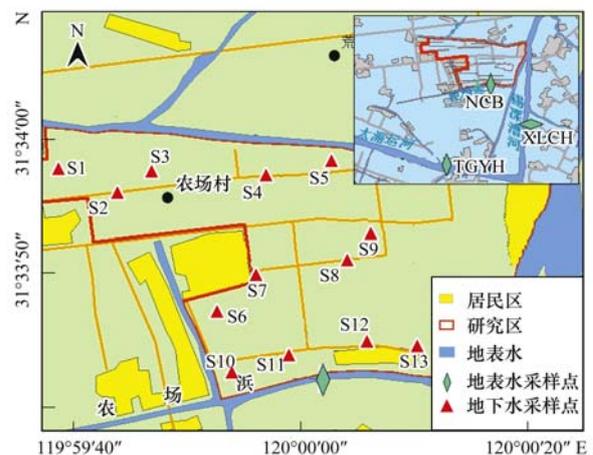


图1 研究区及采样点示意

Fig. 1 Location of the study area and sampling sites

1.2 样品采集与分析

于2012年7月在研究区农田设置13口地下水采样井. 通过机井抽取地下水,并依次标记为S1~S13. 同时,采集附近3条主要河流地表水,并按河流名称标号为NCB、TGYH、XLCH. 所采集的水体放入加有冰块的采样箱中,于24h内运回实验室.

水质参数pH、电导率(EC)、氧化还原电位(ORP)均于原位使用YSI水质参数仪测试,所有采集水样都过 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径的醋酸纤维素滤膜后再进行水质常规指标测定. 阳离子及重金属采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定(ICP-OES ICAP600 USA),阴离子、硝态氮($\text{NO}_3^- \text{-N}$)、亚硝态氮($\text{NO}_2^- \text{-N}$)采用离子色谱测定(ICS-2000, Dionex USA). 溶解性有机碳(DOC)采用总有机碳分析仪测定(multi N/C-2100 TOC, Analytik Jena GER),氨氮($\text{NH}_4^+ \text{-N}$)采用纳氏试剂法测定,化学需氧量(COD)采用高锰酸钾法测定.

荧光光谱测定仪器为Hitachi F-7000型荧光光度计,固定激发波长370 nm,激发和发射狭缝宽度5

nm, 速度 $240 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描发射光谱, 计算发射光谱中 450 nm 与 500 nm 处荧光强度的比值, 记为 $f_{450/500}$. 三维荧光光谱测定时, 固定激发和发射波长狭缝宽度均为 5 nm, 激发波长范围设为 200 ~ 450 nm, 发射波长范围设为 280 ~ 520 nm, 激发和发射光谱增量 5 nm, 扫描速度 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 然后进行三维荧光光谱扫描, 以超纯水在上述条件下扫描所得光谱为空白对照, 将所有水样扣除空白后, 数据导出至 Excel 表格进行平行因子分析.

1.3 数据处理与分析

将三维荧光光谱数据导出后, 采用 Barham 等^[11]报道的方法去除一次和二次瑞利散射, 然后在 Matlab 7.0b (Mathworks, Natick, MA) 上采用 DOMFluor toolbox 软件包进行平行因子 (PARAFAC) 分析. 根据一致性分析和对半检验确定荧光组分及各组分浓度得分值 F_{\max} .

相关性分析在 SPSS 16.0 和 Excel 2013 上进行, 图形处理在 Origin 8.0 和 Matlab 7.0b 上进行.

2 结果与讨论

2.1 研究区水体天然水化学及水质特征与成因

表 1 列出了研究区浅层地下水与河流地表水的基本理化特征参数. 从中可发现, 研究区浅层地下水的 pH 值在 7.33 ~ 7.85 之间, 均值 7.48, 呈弱碱性. 而河流地表水的 pH 值大部分小于地下水, 接近中性. 地下水的 ORP 在 -23 ~ -41 mV 范围内, 但地表水 ORP 均大于 -20 mV, 且高于绝大部分地下水. 地下水的 EC 范围在 402 ~ 694 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 小于

地表水, 表明地表水环境中可溶性盐的含量高于地下水, 可能与地表水更易受人类活动排放的污废水影响有直接关系.

从表 1 还可看出, 研究区浅层地下水中阳离子的平均含量高低顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 阴离子的平均含量则为 $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^-$, 优势阳、阴离子分别为 Ca^{2+} 、 HCO_3^- . 地表水中优势阴离子同样为 HCO_3^- , 但 Cl^- 含量显著高于地下水, 占总阴离子浓度的 23% 以上, 且地表水中的优势阳离子为 Na^+ . 水体中阴阳离子浓度及其比例关系反映了水体的水化学类型, 由以上结果可知, 研究区浅层地下水的化学类型为 $\text{HCO}_3^- \text{-Ca} \cdot \text{Na}$, 而地表水为 $\text{HCO}_3^- \text{-Na} \cdot \text{Ca}$. 相关研究显示, 自然状况下水体 Na^+ 和 K^+ 主要来源于蒸发岩和硅酸盐岩的风化, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于碳酸岩、蒸发岩及硅酸盐岩的溶解, HCO_3^- 主要来源于碳酸盐岩的溶解, 而 Cl^- 和 SO_4^{2-} 主要来自蒸发岩的溶解^[11]. 研究区位于我国长江流域中下游, 该流域内以白云石和方解石为主要组成的碳酸盐岩分布广泛^[12], 提供丰富的 HCO_3^- 来源. 同时在农业生产过程中大量施入化学肥料, 研究区大量使用的铵态和酰胺态化学氮肥被氧化分解后产生酸性物质, 进入地下水参与碳酸盐矿物化学风化进而产生 HCO_3^- ^[13]. 因此受水-岩作用及农业活动的促进, 水体中 HCO_3^- 含量较高, 水化学主要是碳酸盐钙型水. 在自然条件下 Na^+ 和 Cl^- 并非是淡水环境中主要离子的优势组分, 但在研究区地表水中的优势阳离子为 Na^+ , 且 Cl^- 占全部阴离子的比例也显著高于浅层地下水. 已有研究

表 1 地表水与浅层地下水基本理化特征参数

Table 1 Basic physicochemical parameters of surface water and shallow groundwater

点位	pH	ORP /mV	EC / $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Cl^- / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	F^- / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	HCO_3^- / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Na^+ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	K^+ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Ca^{2+} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Mg^{2+} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
S1	7.85	-31	402	27.69	10.31	0.39	309	38.80	0.38	47.26	10.24
S2	7.46	-33	633	38.90	33.84	0.18	298	30.26	0.21	69.71	17.70
S3	7.76	-37	454	23.50	29.58	0.29	265	34.12	0.37	39.75	10.19
S4	7.74	-48	520	34.67	51.39	0.38	310	37.00	0.27	43.41	18.54
S5	7.71	-39	833	51.63	62.34	0.31	223	42.32	0.44	61.56	13.01
S6	7.87	-45	536	25.42	23.18	0.23	210	32.18	0.38	38.11	17.04
S7	7.66	-46	694	51.66	64.88	0.34	230	37.40	0.40	59.52	11.79
S8	7.75	-23	486	24.32	15.86	0.51	199	36.00	0.42	27.25	16.84
S9	7.68	-29	555	19.63	20.69	0.41	209	43.29	0.45	35.71	18.41
S10	7.71	-35	602	29.79	55.65	0.52	212	44.10	0.39	55.68	11.81
S11	7.65	-39	522	16.93	10.35	0.29	201	47.10	0.52	50.25	19.33
S12	7.51	-41	542	30.92	40.04	0.42	187	55.59	0.45	52.76	19.33
S13	7.33	-31	664	45.86	103.2	0.43	195	39.20	0.39	61.42	11.73
NCB	7.11	-5	780	135.2	78.10	0.58	176	45.30	0.44	39.14	10.97
TGYH	7.21	-16	701	83.76	67.35	0.71	189	43.20	0.61	36.23	21.97
XLCH	7.67	-10	667	90.69	125.8	0.65	175	47.00	0.78	42.00	12.16

指出,受人类活动影响较大的水体中 Na^+ 和 Cl^- 浓度变化最为显著^[14],同时有报道显示^[15]研究区存在大量含 Cl^- 生活污水及工业废水汇入地表水体的现象,因此地表水体中 Na^+ 和 Cl^- 浓度较高,主要为人为排放所致. 通过浅层地下水和地表水中主要阴阳离子的组成差异,说明研究区水体的水化学特性除受水-岩作用外,人为活动输入的影响也较为显著.

氮以多种形式存在于自然水体中,且不同形态的氮经过矿化、硝化、反硝化等作用发生转化. 分析结果表明[图 2(a)],研究区浅层地下水的氮主要以 NO_3^- -N 形式存在,含量范围在 $0.81 \sim 10.34 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均值为 $4.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 次之,含量范围分别为 $0.35 \sim 0.88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.04 \sim 0.31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均值分别为 $0.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 研究区浅层地下水中三氮污染状况与我国华北平原类似,但水质优于我国东北地区的浑河流域和松嫩平原地区的地下水水质^[16-18]. 地表水中含氮营养盐的含量显著高于地下水,且 NH_4^+ -N 为主要形式存在,尤其是农场滨和锡漂漕河水体. 太滹运河水中氮的总含量小于前两者,但 NO_3^- -N 含量较高. 有研究表明不同土地利用类型、降雨和雨情等常为水体污染贡献的主要因素^[19,20]. 在本研究选定的稻-麦轮作农业活动区,施用的氮肥及农药进入土壤后,一部分被作物吸收或因其它机制而消耗;而很重要一部分残留于土壤中,往往通过地表径流或淋滤等作用进入地表水和浅层地下水中. 本次样品采集于 7 月,正值该地区雨季,地表水水位得到较大抬升, NH_4^+ -N 浓度含量较高的地表水通过补给进入地下水中, NH_4^+ -N 被土壤黏土矿物吸附、固化,在微生物的硝化作用下迅速转化为具有较高稳定性的 NO_3^- -N,而稻作农田长期的水淹条件也促进了

NO_3^- -N 的形成^[19],使其在地下水中发生累积而以 NO_3^- 形式存在造成污染. 在研究区地下水缺氧的还原条件下(ORP 在 $-23 \sim -41 \text{ mV}$ 之间),反硝化作用也将部分 NO_3^- -N 转化为 NO_2^- -N.

COD 是反映水中有机物相对含量的综合指标之一. 从图 2(b)可以看出,浅层地下水中 COD 的范围为 $6.95 \sim 27.94 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均值为 $18.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;地表水的 COD 含量则都高于 $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. DOC 是水体有机物的重要组成部分,其值可定量表示溶解性有机物含量. 监测结果表明,研究区浅层地下水中 DOC 的含量范围为 $2.79 \sim 7.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均值为 $4.94 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 从图 2(b)中还可发现,靠近农场滨的点 S6、S10、S11 和 S13 的水体溶解性有机碳含量均相对其他点位高. 究其原因,研究区内地势平坦,潜水含水层岩性以粉土、粉黏土为主,颗粒较细,渗透系数较小,水力坡度极小;雨季河水水位较高时,对浅层地下水的入渗、侧向补给作用明显,致使部分点位受农场滨水质影响较大. 有机物进入地下水环境后,在厌氧还原状态下作为微生物代谢活动的能量来源和碳源,被分解为多种有机酸,如乙酸、甲酸及氨基酸等^[21],掌握其有机质组成和特征还应进一步解析.

2.2 水体荧光性有机物组成与分布特征

有机物的组成和分布可以反映水体的污染现状和趋势. 本研究对所有浅层地下水和地表水样品都进行了三维荧光光谱分析,并采用平行因子分析法(PARAFAC)提取有机物组成信息. 基于对半分析结果(图 3),样品荧光有机物可较好地区分为 3 个组分,类腐殖酸(组分 C1)和两种类蛋白组分(组分 C2 和 C3)两大类构成. 组分 1(C1)的荧光峰由紫外区和可见区类腐殖酸峰构成($E_{\text{max}} = 400 \sim 450$

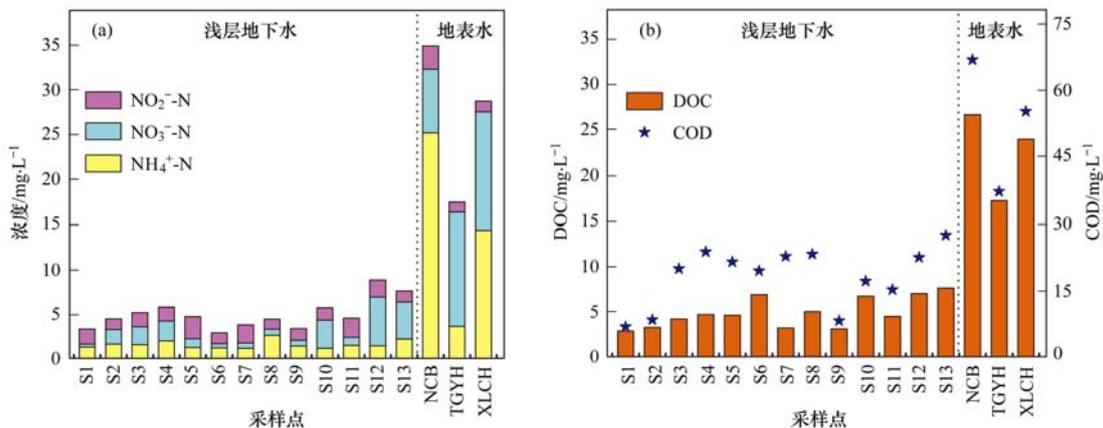


图 2 水体不同形态氮及有机物含量

Fig. 2 Concentrations of different forms of nitrogen and organic matter in water

nm, $E_{x\max} = 230 \sim 300 \text{ nm} < 250 \text{ nm}$), 紫外区主峰与 Coble 等^[22]报道的传统 A 峰类似, 但发射波长存在一定蓝移, 而可见区的次峰与海洋^[23]或藻类降解研究^[24]中存在较多的传统 M 峰极为类似, 因此 C1 可定义为陆源腐殖质. 类蛋白组分 2 (C2) 和组分 3

(C3), 根据荧光峰发射、激发波长位置特征, 结合前人报道^[25,26], 可判断类蛋白组分 C2 ($E_{m\max} = 340 \sim 350 \text{ nm}$, $E_{x\max} = 220 \sim 240 \text{ nm}$) 为类色氨酸, C3 ($E_{m\max} = 320 \sim 340 \text{ nm}$, $E_{x\max} = 260 \sim 280 \text{ nm}$) 为类酪氨酸.

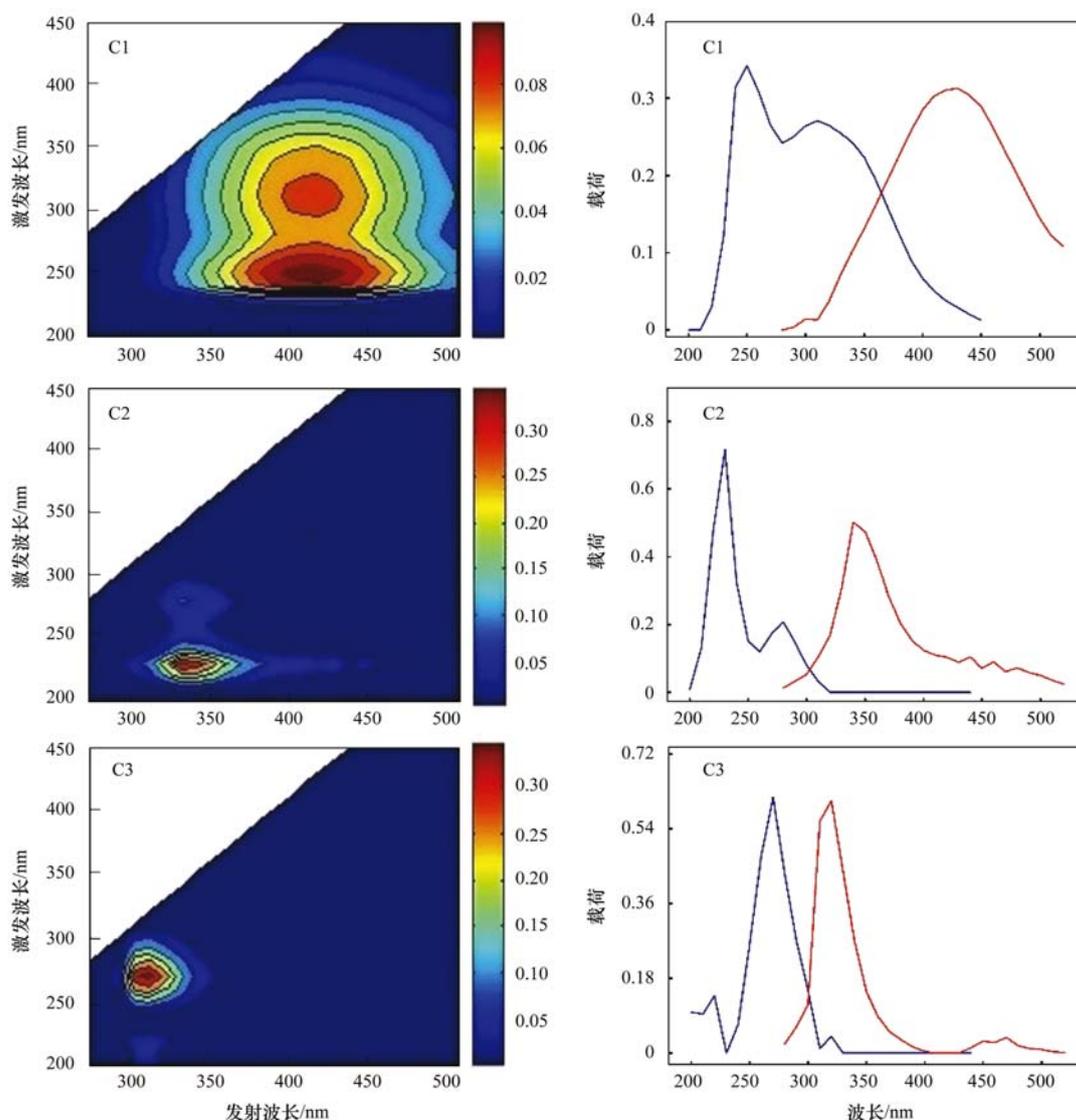


图3 基于平行因子鉴定法的3个荧光组分及对半分析结果

Fig. 3 Three fluorescence components identified by PARAFAC model and the split-half validation

平行因子分析所得3个荧光组分的浓度得分值 F_{\max} 如图4所示. 从中可知, 浅层地下水与地表水荧光性有机物质的含量和组成存在较大差异. 锡漂漕河与农场浜水中类蛋白组分的含量远高于类腐殖酸, 而太漏运河水中的荧光性有机物绝大部分组成为类腐殖酸. 此种现象说明三者受人类活动污水排放与内源贡献的比例存在差异, 其中锡漂漕河与农场浜由于水量较太漏运河小, 两者受人类排放的污水影响较大. 各浅层地下水中的有机物组分与其点

位分布存在较大差异, 离锡漂漕河与农场浜水距离近的点(S13、S11、S6)水体中类蛋白含量均高于类腐殖酸; 随着距离增加, 离河远的点(S8、S9), 浅层地下水中的类蛋白含量显著减少, 而类腐殖酸含量显著增加. 从各荧光组分占总浓度比例看, 75%以上点位类腐殖酸占优势, 其次为类色氨酸组分. 空间分布上, S3和S4点位浅层地下水中荧光性有机物含量及组成与其他点位存在较大差异, 可能与地下水流向相关, 该研究区地下水为东南流向西

北. 综上所述, 地表水污染物质组成、补给方式及地下水流向等因素对地下水有机物的组成与分布存在较大影响.

水体中有机物的来源可用荧光指数($f_{450/500}$) 进行表征, 即激发波长为 370 nm 时, 发射波长 450 nm

与 500 nm 处的荧光强度比值^[27]. 一般认为陆源(外源)和生物来源(内源)有机物的 $f_{450/500}$ 值分别为 1.4 和 1.9^[28]. 研究区浅层地下水的 $f_{450/500}$ 范围在 1.58 ~ 2.29 之间, 平均值为 1.77, 表明其有机质具有陆源与生物内源双重性质, 且更接近陆源特征.

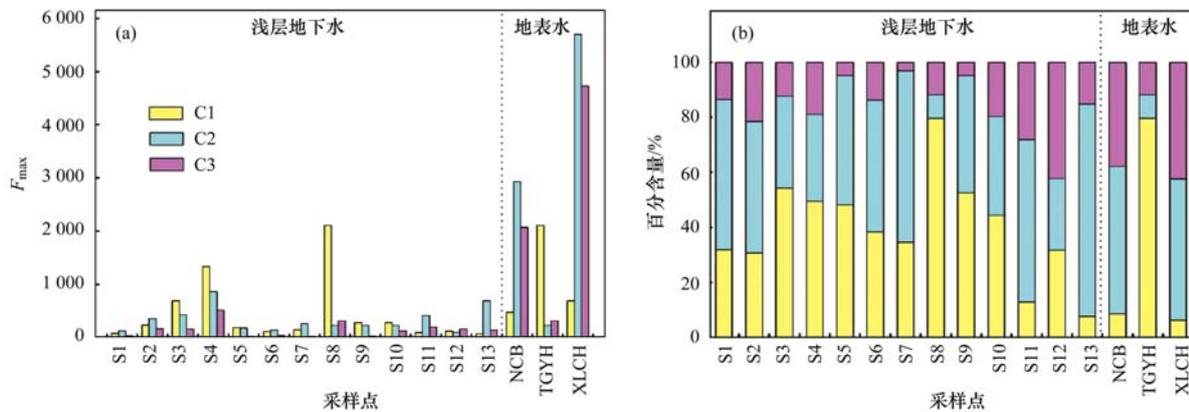


图4 浅层地下水和地表水3个荧光组分的 F_{max} 分布

Fig. 4 The F_{max} distribution of three fluorescence components in shallow groundwater and surface water

2.3 浅层地下水中重金属分布与来源

研究区浅层地下水中9种重金属浓度的统计结果见表2. 从中可以看出, 各重金属在浅层地下水中的平均浓度顺序为: $Fe > Cr > Mn > Zn > Al > Cu > Ni > Pb > Cd$, 其中 Fe 和 Cr 的平均浓度分别为 $444.15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $105.23 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 高于标准值, 而其他重金属的平均值均小于标准值. 重金属 Zn、Cd、Mn、Pb、Al、Ni 和 Cu 的含量变

异系数均高于 50%, 表明各点位间重金属的分布存在较大差异. 地下水中 Fe、Cr、Ni 含量较研究区市、郊区地下水含量相比存在偏高, 其他金属元素均低于市区和郊区地下水^[29]. 与我国大部分农业活动区相比, 研究区地下水重金属污染状况相对较轻^[30~35]. 按照地下水环境质量Ⅲ类标准评价, Fe、Cr、Mn、Zn 有超标现象, 而 Al、Ni、Cu、Cd、Pb 均符合标准.

表2 研究区浅层地下水重金属污染浓度

Table 2 Heavy metal concentrations in the shallow groundwater of the study area

元素	最大值 $/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	最小值 $/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	平均值 $/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	标准差 $/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	变异系数	标准值 ¹⁾ $/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	超标率 /%
Al	37.2	2.13	11.03	10.57	95.83	200	0
Cr	145	73.2	105.23	22.73	21.60	100	61.54
Mn	318	1.19	90.88	120.34	132.42	100	30.77
Fe	642	156	444.15	128.53	28.93	300	84.62
Ni	3.05	0.54	1.32	0.82	62.20	50	0
Cu	3.7	0.73	1.86	0.99	53.23	1000	0
Zn	308	0.18	43.68	89.76	205.47	1000	15.38
Cd	0.125	0.001	0.02	0.033	136.93	5	0
Pb	0.607	0.036	0.16	0.165	98.34	50	0

1) 中国地下水环境质量Ⅲ类标准 (GB/T14848-9), 以人体健康基准值为依据, 主要适用于生活饮用水水源及工、农业用水

以往研究表明^[33,34], 通过分析地下水重金属元素之间的相关性, 可在一定程度反映污染来源. 对研究区各点位重金属进行相关性分析, 结果如表3所示. 可发现, Zn 与 Cd、Ni 与 Cu 存在极显著正相关, 而 Cr 与 Mn、Cu 呈显著相关, Fe 与 Pb 呈负显著相关, 说明研究此类元素的来源和迁移行为存在共

同特征. 已有研究表明 Zn 与 Pb、Cd 具有相似的地球化学性质^[34], Zn、Pb 的主要污染来源是工业生产废液、粪肥以及农药化肥的使用^[35,36]. 据相关报道显示^[37], 我国磷肥中 Cd 的含量高达 $0.4 \sim 0.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而牲畜粪肥中 Cd 的含量可高达 $1.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zn 和 Pb 作为添加剂广泛应用于畜禽饲

料中,致使畜禽粪便含有大量的 Zn 和 Pb,这些粪便作为粪肥施于农田,在降水的带动下进入水体,污染地下水^[38]. 而此类生产、生活方式在研究区广泛存在,综上所述表明研究区地下水中 Zn 与 Pb、Cd 主要为人为活动产生所致. 研究区 Fe、Mn 超标主要来源可有两个方面,一方面是生产、生活污水进入地表

水后对地下水的补给,增强土壤中的铁锰和地下水组分的离子交换作用,最终累积;另一方面为研究区地质条件所致,含水层介质组分、径流条件、地下水的还原氛围及上覆土层性质等对地下水铁含量也都具有重要作用^[39]. 而研究区地下水中 Cr 的超标主要受工业生产影响^[9].

表 3 浅层地下水中重金属的相关性¹⁾ ($n=13$)

Table 3 Correlation of heavy metals in shallow groundwater ($n=13$)

	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Al	1.00								
Cr	-0.088	1.00							
Mn	-0.148	0.654 *	1.00						
Fe	-0.326	0.409	0.022	1.00					
Ni	0.362	-0.359	-0.230	-0.271	1.00				
Cu	0.290	-0.662 *	-0.538	-0.153	0.773 **	1.00			
Zn	-0.161	-0.347	-0.283	0.146	-0.156	0.399	1.00		
Cd	-0.014	-0.447	-0.139	-0.082	-0.018	0.452	0.904 **	1.00	
Pb	0.429	-0.175	0.190	-0.634 *	0.455	0.363	0.030	0.217	1.00

1) * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关, ** 表示在 0.01 水平(双侧)上极显著相关,下同

2.4 浅层地下水中污染物间的影响因素分析

地下水有机物的组成和转化特征可能对地下水的理化特性产生重要影响. 对研究区浅层地下水的不同理化指标进行相关性分析,结果表明(表 4), pH 值与 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 含量呈负相关,与 NO_2^- -N 呈显著负相关($P < 0.05$),与类腐殖酸组分 C1 呈正相关,类蛋白组分呈负相关,且与类色氨酸组分 C2 的相关性强于类酪氨酸组分 C3. 由此可见, NO_3^- -N 和类蛋白(色氨酸)含量增高,则地下水的 pH 下降. 浅层地下水的 ORP 与 NH_4^+ -N、类腐殖酸呈较强正相关,而与 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 呈负相关,表明地下水环境的氧化还原氛围对水中三氮的转化及荧光性类腐殖酸物质的转化具有重要影响. 浅层地下水的 EC 与 DOC、 NH_4^+ -N、类腐殖酸 C1、类酪氨酸 C3 均呈

负相关,而与 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、类色氨酸 C2 呈正相关,表明复杂大分子量有机物向结构简单、低分子量的荧光物质转化, NH_4^+ -N 有机物向 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 转化后,水体中 EC 会增大. 浅层地下水中的 DOC 浓度与荧光性有机物、 NH_4^+ -N 及 NO_2^- -N 浓度均呈正相关,与 C1、C2 相对含量呈显著正相关,与 C3 相对含量呈极显著正相关($P < 0.01$). 此外,荧光性有机物含量与 NH_4^+ -N 含量呈较强正相关,其中 C3、C1 与 NH_4^+ -N 呈极显著正相关. 上述结果表明^[40],荧光性有机物可以较好地呈现溶解性有机碳的含量,通过分析荧光性有机物组成可以很好反演水体 DOC 组成. 此外荧光性有机物尤其是类蛋白质与 NH_4^+ -N 密切相关,其间可能存在互相转化关系.

表 4 浅层地下水不同参数相关性分析 ($n=13$)

Table 4 Correlation analysis of different parameters of shallow groundwater ($n=13$)

	pH	ORP	EC	COD	DOC	NH_4^+ -N	NO_3^- -N	NO_2^- -N	C1	C2	C3
pH	1.00										
ORP	-0.136	1.00									
EC	-0.509	-0.137	1.00								
COD	-0.240	-0.366	0.363	1.00							
DOC	0.096	-0.110	-0.367	0.255	1.00						
NH_4^+ -N	-0.263	0.472	-0.089	0.353	0.439	1.00					
NO_3^- -N	-0.629 *	-0.087	0.181	0.362	0.292	0.165	1.00				
NO_2^- -N	0.038	-0.448	0.290	0.180	-0.227	-0.474	-0.050	1.00			
C1	0.262	0.268	-0.339	0.215	0.646 *	0.742 *	-0.139	-0.343	1.00		
C2	-0.279	-0.201	0.108	0.283	0.566 *	0.523	0.231	-0.184	0.281	1.00	
C3	-0.049	-0.099	-0.303	0.212	0.729 **	0.677 *	0.230	-0.229	0.735 **	0.687 **	1.00

通过分析荧光性有机物组成和特性可以反映浅层地下水中有有机物的信息,而有机物对进入地下水环境中重金属的生物可利用性、迁移及转化能力存在重要影响^[1,28,29]. 对研究区浅层地下水中的荧光性有机物与金属元素浓度的相关性进行分析,结果表明(见表5),地下水的 DOC 与 Cu、Ni、Mn、Cr 存在较强相关性,而与其他元素的相关性较弱. 地下水的荧光性有机组成浓度与 Cu、Ni 浓度均呈正相关性,其中小分子类色氨酸组分 C2 与 Cu、Ni 呈显

著正相关,同时与 Al、Pb 的正相关性强于其他组分. 除此之外,地下水中的 Cr、Mn、Fe、Cd、Zn 与各荧光组分均呈负相关性. 以上结果表明,研究区地下水中的 Cu、Ni 主要络合在 DOM 上,且与小分子有机物的络合能力更强,荧光性有机物均存在苯环结构,难以降解,与其络合后的金属元素的生物利用性相对低^[33],而本研究区超出国家标准的 Cr、Fe、Mn、Zn 与之并无显著相关,因此其产生的风险应加以关注.

表5 浅层地下水荧光性有机物相对含量与重金属元素浓度相关性分析 ($n=13$)

Table 5 Correlation analysis of fluorescent organic matter relative content and heavy metal contents in shallow groundwater ($n=13$)

	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	DOC	C1	C2	C3
DOC	0.040	-0.492	-0.509	0.025	0.549	0.544	0.025	-0.032	-0.218	1.00			
C1	-0.224	-0.366	-0.352	-0.211	0.068	0.071	-0.178	-0.165	-0.348	0.646 *	1.00		
C2	0.220	-0.360	-0.149	-0.256	0.875 **	0.663 *	-0.223	-0.090	0.454	0.566 *	0.281	1.00	
C3	-0.218	-0.344	-0.182	-0.187	0.436	0.393	-0.029	-0.049	0.018	0.729 **	0.735 **	0.687 **	1.00

3 结论

(1) 研究区水体呈还原氛围,浅层地下水的水化学类型为 HCO_3^- -Ca·Na, NO_3^- -N 污染最为严重;地表水的水化学类型为 HCO_3^- -Na·Ca,氮含量显著高于地下水,以 NH_4^+ -N 为主要污染物.

(2) 浅层地下水中的荧光性有机物由陆源和生物内源贡献,主要成分为类腐殖酸、类色氨酸和类酪氨酸,地表水补给及地下水流动方向对有机物的分布影响较大.

(3) 浅层地下水 9 种重金属中 Fe 和 Cr 的平均浓度分别为 $444.15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $105.23 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,超过地下水环境质量 III 类标准. 部分地下水点位的 Fe、Cr、Mn、Zn 存在超标现象,而其他重金属均达标.

(4) 通过对荧光性有机物的变化分析可较好反映地下水水质状况,其中类蛋白的变化可以较好反映 NH_4^+ -N 含量特征,Cu、Ni 分布与溶解性有机物密切相关,尤其是小分子荧光性有机物.

参考文献:

[1] Yu T, Zhang Y, Hu X N, *et al.* Distribution and bioaccumulation of heavy metals in aquatic organisms of different trophic levels and potential health risk assessment from Taihu lake, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, **81**: 55-64.

[2] Stone R. China aims to turn tide against toxic lake pollution[J]. *Science*, 2011, **333**(6047): 1210-1211.

[3] Yu T, Zhang Y, Wu F C, *et al.* Six-decade change in water chemistry of large freshwater Lake Taihu, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(16): 9093-9101.

[4] Battarbee R W, Shilland E M, Kernan M, *et al.* Recovery of

acidified surface waters from acidification in the United Kingdom after twenty years of chemical and biological monitoring (1988-2008)[J]. *Ecological Indicators*, 2014, **37**: 267-273.

[5] Pi K F, Wang Y X, Xie X J, *et al.* Geochemical effects of dissolved organic matter biodegradation on arsenic transport in groundwater systems[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, **149**: 8-21.

[6] Dvorski S E M, Gonsior M, *et al.* Geochemistry of dissolved organic matter in a spatially highly resolved groundwater petroleum hydrocarbon plume cross-section [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(11): 5536-5546.

[7] 何小松, 席北斗, 张鹏, 等. 地下水中溶解性有机物的季节变化特征及成因[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(3): 862-870.

He X S, Xi B D, Zhang P, *et al.* The seasonal distribution characteristics and its reasons of dissolved organic matter in groundwater[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(3): 862-870.

[8] 朱兆良, 张邵林, 尹斌, 等. 太湖地区单季晚稻产量-氮肥施用量反应曲线的历史比较[J]. *植物营养与肥料学报*, 2010, **16**(1): 1-5.

Zhu Z L, Zhang S L, Yin B, *et al.* Historical comparison on the response curves of rice yield-nitrogen application rate in Tai-Lake Region [J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2010, **16**(1): 1-5.

[9] 虞敏达, 张慧, 何小松, 等. 典型农业活动区土壤重金属污染特征及生态风险评估[J]. *环境工程学报*, 2016, **10**(3): 1500-1507.

Yu M D, Zhang H, He X S, *et al.* Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in typical agricultural soils[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, **10**(3): 1500-1507.

[10] 姜霞, 王雯雯, 王书航, 等. 竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算[J]. *环境科学*, 2012, **33**(4): 1189-1197.

Jia X, Wang W W, Wang S H, *et al.* Calculation of environmental dredging depth of heavy metal polluted sediments

- in Zhushan Bay of Taihu Lake [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(4): 1189-1197.
- [11] Bahram M, Bro R, Stedmon C, *et al.* Handling of Rayleigh and Raman scatter for PARAFAC modeling of fluorescence data using interpolation[J]. *Journal of Chemometrics*, 2006, **20**(3-4): 99-105.
- [12] Chen J S, Wang F Y, Xian X H, *et al.* Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River) [J]. *Chemical Geology*, 2002, **187**(3-4): 231-255.
- [13] Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z Q, *et al.* Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**(17): 4254-4277.
- [14] 王见月, 刘庆花, 李俊良, 等. 胶东果园土壤酸化特征及酸化原因分析[J]. *中国农学通报*, 2010, **26**(16): 164-169.
Wang J Y, Liu Q H, Li J L, *et al.* Analysis on the characteristic and cause of orchard soil acidification in the area of Shandong Peninsula[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, **26**(16): 164-169.
- [15] 代丹, 张远, 韩雪娇, 等. 太湖流域污水排放对湖水天然水化学的影响[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(10): 3121-3130.
Dai D, Zhang Y, Han X J, *et al.* Impact of sewage discharge on the water chemistry of Lake Taihu [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(10): 3121-3130.
- [16] 万长园, 王明玉, 王慧芳, 等. 华北平原典型剖面地下水三氮污染时空分布特征[J]. *地球与环境*, 2014, **42**(4): 472-479.
Wan C Y, Wang M Y, Wang H F, *et al.* Temporal and spatial distributions of nitrogen contamination in groundwater along the typical cross-sections of the North China Plain [J]. *Earth and Environment*, 2014, **42**(4): 472-479.
- [17] 张亚丽, 张依章, 张远, 等. 浑河流域地表水和地下水氮污染特征研究[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(1): 170-177.
Zhang Y L, Zhang Y Z, Zhang Y, *et al.* Characteristics of nitrate in surface water and groundwater in the Hun River Basin [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(1): 170-177.
- [18] 卞建民, 张真真, 韩宇. 松嫩平原地下水氮污染空间变异性及健康风险评估[J]. *重庆大学学报*, 2015, **38**(4): 104-110.
Bian J M, Zhang Z Z, Han Y. Spatial variability and health risk assessment of nitrogen pollution in groundwater in Songnen Plain [J]. *Journal of Chongqing University*, 2015, **38**(4): 104-110.
- [19] Menció A, Mas-Pla J, Otero N, *et al.* Nitrate pollution of groundwater; all right... but nothing else? [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **539**: 241-251.
- [20] 於梦秋, 蔡颖, 刘华, 等. 太湖流域入湖河流土地利用类型对水质的影响——以乌溪港、武进港为例[J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(5): 1024-1032.
Yu M Q, Cai Y, Liu H, *et al.* Impact of land use on water quality along inflow rivers in Taihu Basin [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, **33**(5): 1024-1032.
- [21] Murphy E M, Zachara J M. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater[J]. *Geoderma*, 1995, **67**(1-2): 103-124.
- [22] Coble P G, Del Castillo C E, Avril B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 southwest monsoon[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1998, **45**(10-11): 2195-2223.
- [23] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**(4): 325-346.
- [24] Zhang Y L, van Dijk M A, Liu M L, *et al.* The contribution of phytoplankton degradation to chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in eutrophic shallow lakes: Field and experimental evidence [J]. *Water Research*, 2009, **43**(18): 4685-4697.
- [25] Yamashita Y, Jaffe R, Maie N, *et al.* Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, **53**(5): 1900-1908.
- [26] Kowalczyk P, Durako M J, Young H, *et al.* Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Interannual variability [J]. *Marine Chemistry*, 2009, **113**(3-4): 182-196.
- [27] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, *et al.* Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, **46**(1): 38-48.
- [28] Jaffé R, Boyer J N, Lu X, *et al.* Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis [J]. *Marine Chemistry*, 2004, **84**(3-4): 195-210.
- [29] 杨彦, 于云江, 魏伟伟, 等. 常州市浅层地下水重金属污染对城区、城郊居民健康风险评估? [J]. *环境化学*, 2013, **32**(2): 202-211.
Yang Y, Yu Y J, Wei W W, *et al.* Health risk assessment of heavy metals in shallow groundwater in urban and suburban areas of Changzhou? [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, **32**(2): 202-211.
- [30] 乔晓辉, 陈建平, 王明玉, 等. 华北平原地下水重金属山前至滨海空间分布特征与规律 [J]. *地球与环境*, 2013, **41**(3): 209-215.
Qiao X H, Chen J P, Wang M Y, *et al.* Spatial distribution of heavy metals in groundwater from the piedmont to coastal areas in the North China Plain [J]. *Earth and Environment*, 2013, **41**(3): 209-215.
- [31] 王曜, 林曼利, 齐晴晴, 等. 安徽北部农村地区地下水重金属健康风险评估 [J]. *地球环境学报*, 2015, **6**(1): 54-59.
Wang Y, Lin M L, Qi Q Q, *et al.* Health risk assessment of heavy metals in the groundwater of rural area, northern Anhui province [J]. *Journal of Earth Environment*, 2015, **6**(1): 54-59.
- [32] 张芳, 常春平, 李静, 等. 胶东半岛农村地区地下水重金属健康风险评估——以山东省莱阳市为例 [J]. *环境科学与技术*, 2013, **36**(9): 180-186.
Zhang F, Chang C P, Li J, *et al.* Health risk assessment of heavy metals in groundwater in rural area of Jiaodong Peninsula: A case study in Laiyang City, Shandong Province [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **36**(9): 180-186.
- [33] 黄冠星, 孙继朝, 张英, 等. 珠江三角洲污灌区地下水重金属含量及其相互关系 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2011, **41**(1): 228-234.
Huang G X, Sun X C, Zhang Y, *et al.* Content and relationship

- of heavy metals in groundwater of sewage irrigation area in Pearl River delta [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2011, **41**(1): 228-234.
- [34] 林曼利, 桂和荣, 彭位华, 等. 典型矿区深层地下水重金属含量特征及健康风险评价——以皖北矿区为例[J]. *地球学报*, 2014, **35**(5): 589-598.
- Lin M L, Gui H R, Peng W H, *et al.* Health risk assessment of heavy metals in deep groundwater from different aquifers of a typical coal mining area: A case study of a coal mining area in Northern Anhui province[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2014, **35**(5): 589-598.
- [35] Bhuiyan M A H, Parvez L, Islam M A, *et al.* Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **173**(1-3): 384-392.
- [36] Romić M, Romić D. Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area[J]. *Environmental Geology*, 2003, **43**(7): 795-805.
- [37] 刘昭兵, 纪雄辉, 彭华, 等. 磷肥对土壤中镉的植物有效性影响及其机理[J]. *应用生态学报*, 2012, **23**(6): 1585-1590.
- Liu Z B, Ji X H, Peng H, *et al.* Effects of phosphorous fertilizers on phytoavailability of cadmium in its contaminated soil and related mechanisms [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, **23**(6): 1585-1590.
- [38] Shaheen S M, Rinklebe J, Rupp H, *et al.* Temporal dynamics of pore water concentration of Cd, Co, Cu, Ni, and Zn and their controlling factors in a contaminated floodplain soil assessed by undisturbed groundwater lysimeters [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **191**: 223-231.
- [39] 黄冠星, 孙继朝, 邢继红, 等. 珠江三角洲地区地下水铁的分布特征及其成因[J]. *中国地质*, 2008, **35**(3): 532-538.
- Huang G X, Sun X C, Xing X H, *et al.* Distribution and origin of iron in groundwater of the Zhujiang delta [J]. *Geology in China*, 2008, **35**(3): 532-538.
- [40] 何小松, 余红, 席北斗, 等. 填埋垃圾浸提液与地下水污染物组成差异及成因[J]. *环境科学*, 2014, **35**(4): 1399-1406.
- He X S, Yu H, Xi B D, *et al.* Difference of contaminant composition between landfill leachates and groundwater and its reasons [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(4): 1399-1406.

CONTENTS

Transport Loss Estimation of Fine Particulate Matter in Sampling Tube Based on Numerical Computation	LUO Li-na, CHENG Zhen, ZHU Wen-fei, <i>et al.</i> (4457)
Sources Analysis of Heavy Metal Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing	QIN Xin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (4467)
Distribution Characteristics of Water Soluble Ions Under Different Weather Conditions During the Youth Olympic Games in Nanjing	SHI Yuan-zhe, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4475)
Seasonal Variation and Source Analysis of the Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Suzhou	WANG Nian-fei, CHEN Yang, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (4482)
Characteristics of Elements and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} at the Southwest Suburb of Chengdu in Spring YANG Huai-jin, YANG De-rong, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (4490)
Geochemical Characteristics and Source Apportionment of Rare Earth Elements in the Dustfall of Quanzhou City	ZHANG Zong-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4504)
¹³ C-based Sources Partitioning of Atmospheric CO ₂ During Youth Olympic Games, Nanjing	XU Jia-ping, LI Xu-hui, XIAO Wei, <i>et al.</i> (4514)
Gaseous Emission Characterization of Civil Aviation Aircraft During Takeoff	HAN Bo, HUANG Jia-min, WEI Zhi-qiang (4524)
Pollution Characteristics of Antibiotic Resistant Bacteria from Atmospheric Environment of Animal Feeding Operations	ZHANG Lan-he, HE Yu-wei, CHEN Mo, <i>et al.</i> (4531)
Removing Nano Particles by Filtration Using Materials with Ordered Mesoporous Structure	XING Yi, WANG Cong, LU Pei, <i>et al.</i> (4538)
Emission Characteristics of Gaseous Pollutants from City Bus Fueled with Biodiesel Based on DOC + CDPF Technology in Real Road Conditions LOU Di-ming, ZHANG Yun-hua, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (4545)
Characteristics of Methane Flux Across the Water-air Interface in Subtropical Shallow Ponds	LONG Li, XIAO Shang-bin, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4552)
Succession of Phytoplankton Assemblages and Its Influencing Factors in Tangpu Reservoir, Zhejiang Province	MA Pei-ming, SHI Lian-dong, ZHANG Jun-fang, <i>et al.</i> (4560)
Responses of Physiological Indices of Typical Submerged Macrophytes to Water Quality in Taihu Lake	GAO Min, HU Wei-ping, DENG Jian-cai, <i>et al.</i> (4570)
Optical Characteristics of Dissolved Organic Matter from Two Different Full Mixed Reservoirs in Winter Based on UV-vis and EEMs HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (4577)
Hanfeng Pre-dam Commissioning Eutrophication Status and Control Evaluation in Three Gorges Reservoir	YANG Bing, HE Bing-hui, WANG De-bao (4586)
Occurrence, Distribution and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water of the Gonghu Bay, Taihu Lake	WU Xu-yue, ZOU Hua, ZHU Rong, <i>et al.</i> (4596)
Distribution Characteristics of <i>n</i> -alkanes in Sediment Core and Implication of Environment in Different Lakes of Dianchi	YU Li-yan, HAN Xiu-xiu, HUANG Xiao-hu, <i>et al.</i> (4605)
Vertical Distribution and Pollution Risk Assessment of Nitrogen, Phosphorus, and Organic Matter in Sediment of Inflowing Rivers of Erhai Lake Estuarine Wetland in Wet and Dry Seasons WANG Shu-jin, LIU Yun-gen, WANG Yan, <i>et al.</i> (4615)
Variation of Nitrogen Forms in Sediments of Lihu Lake During Mineralization	ZHAO Li, WANG Shu-hang, JIANG Xia, <i>et al.</i> (4626)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of the Heavy Metals Content in the Surface Sediment and the Potential Ecological Risk Trends in the Three Gorges Reservoir Area ZHUO Hai-hua, SUN Zhi-wei, TAN Ling-zhi, <i>et al.</i> (4633)
Modeling the Environmental Behaviors and Ecological Risks of Permethrin in Chaohu Lake	LIU Ya-li, WANG Ji-zhong, PENG Shu-chuan, <i>et al.</i> (4644)
Simulation Experiment; Effect of Organic Colloid on Carbamazepine Transport in Porous Media	ZHANG Si, HE Jiang-tao, ZHU Xiao-jing (4651)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Inorganic Type Urban Landscape Water: Taking the Canal of Suzhou Section as Example LI Qian-qian, PAN Yang, GONG Dan-yan, <i>et al.</i> (4662)
Rock Weathering Characteristics and the Atmospheric Carbon Sink in the Chemical Weathering Processes of Qingshuijiang River Basin	LÜ Jie-mei, AN Yan-ling, WU Qi-xin, <i>et al.</i> (4671)
Pollution Characteristics Analysis in Shallow Groundwater of Typical Farmland Area, Southern China	GUO Hui, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4680)
Identification of Sulfate Sources in the Groundwater System of Zaozhuang; Evidences from Isotopic and Hydrochemical Characteristics	MA Yan-hua, SU Chun-li, LIU Wei-jiang, <i>et al.</i> (4690)
Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Extensive Green Roofs	SHEN Qing-ran, HOU Juan, LI Tian (4700)
Comparative Study on Pretreatment Process of Ultrafiltration; Chemical Coagulation and Electrocoagulation	ZHAO Kai, YANG Chun-feng, SUN Jing-qiu, <i>et al.</i> (4706)
Adsorption Mechanisms Analysis of EOM on PVDF Ultrafiltration Membranes Modified by SiO ₂ Using QCM-D and AFM	JIANG Jia-liang, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (4712)
Isolation of Quorum Quenching Bacteria and Their Function for Controlling Membrane Biofouling	ZHAO Chang, WANG Wen-zhao, XU Qi-yong (4720)
Effects of Hydraulic Loading Rate on the Removal of Pollutants from an Integrated Biological Settling Tank	WANG Wen-dong, MA Cui, LIU Hui, <i>et al.</i> (4727)
Characteristics of Nitrobacteria in SBR with Trace N ₂ H ₄ Addition	XIAO Peng-ying, ZHANG Dai-jun, LU Pei-li (4734)
Start-up of Partial Nitrification AGS-SBR and Analysis of Its Microbial Community Composition	LU Hang, XIN Xin, GUAN Lei, <i>et al.</i> (4741)
Effects of PAHs Pollution on the Community Structure of Denitrifiers in a Typical Oilfield	YAO Yan-hong, WANG Ming-xia, ZUO Xiao-hu, <i>et al.</i> (4750)
Performance and Microbial Community Analysis of Bioaugmented Treatment of Diethyl Phthalate (DEP) in Membrane Bioreactor	ZHANG Ke, GUAN Yun, LUO Hong-bing, <i>et al.</i> (4760)
Comparative Analysis of the Bacterial Community on Anodic Biofilms in Sediment Microbial Fuel Cell Under Open and Closed Circuits WU Yi-cheng, DENG Quan-xin, WANG Ze-jie, <i>et al.</i> (4768)
Anaerobic Biodegradability of Perfluorooctanoic Acid (PFOA)	LI Fei, CHEN Yi-dan, ZHOU Zhen-ming, <i>et al.</i> (4773)
Comprehensive Effects of the Application of Water and Fertilizer Amount on CO ₂ Emission from Soils of Summer-maize Field	YANG Shuo-huan, ZHANG Bao-cheng, WANG Li, <i>et al.</i> (4780)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in the Soil Erosion Area of West Mountains in Fujian Province, China	YAO Xiong, YU Kun-yong, ZENG Qi, <i>et al.</i> (4789)
Comprehensive Risk Evaluation of Cadmium in Soil-rice System Based on Uncertainty Analysis	YANG Yang, CHEN Wei-ping, LI Yan-ling, <i>et al.</i> (4800)
Fluorescence Properties of Glomalin and Its Relationship with Soil Physicochemical Characteristics in Different Regions of Beijing City CHAI Li-wei, LIU Meng-jiao, JIANG Da-lin, <i>et al.</i> (4806)
Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metal Pollution and Health Risk in Soil Around the Coal Industrial Area of East Junggar Basin LIU Fang, Tashpolat Tiyp, Ilyas Nurmamat, <i>et al.</i> (4815)
Characteristics of Microbial Nitrogen Degradation in Fluvio-aquic Soil of Hebei Plain	ZHANG Can-can, PANG Hui-cong, GAO Tai-zhong, <i>et al.</i> (4830)
Influence of Arsenate and Phenanthrene on Carbon-groups of <i>Pteris vittata</i> L. Roots	LIAO Xiao-yong, GONG Xue-gang, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4841)
Effect of Alkali Solids Amendment on Sewage Sludge Aerobic Composting and the Potential of Related Products on Infertile Soil Amelioration CAI Han-zhen, NING Xi-cui, WANG Quan, <i>et al.</i> (4848)
Adsorption and Influential Factors of Diuron on the Loess Soil by Adding Different Biochar Prepared at Varying Temperatures	SUN Hang, JIANG Yu-feng, SHI Lei-ping, <i>et al.</i> (4857)
Characteristics of Heavy Metal Contents in Human Hairs of Mine Contaminated Areas in Nandan County	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, XIA De-shang, <i>et al.</i> (4867)
Preparation of Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) Composite Oxides for Efficient Fluoride Uptake	WANG Ai-he, ZHOU Kang-gen, LIU Xing, <i>et al.</i> (4874)
Fe-Mn Binary Oxide Impregnated Chitosan Bead (FMCB): An Environmental Friendly Sorbent for Phosphate Removal	FU Jun, FAN Fang, LI Hai-ning, <i>et al.</i> (4882)
Leaching Toxicity and Bioaccessibility of Heavy Metals in MSW Fly Ash with Various Particle Sizes	WANG Chun-feng, CHEN Guan-fei, ZHU Yan-chen, <i>et al.</i> (4891)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年12月15日 第37卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 12 Dec. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行