

李丽君, 刘强. 黑龙江省海伦地区浅层地下水中“三氮”分布特征及来源解析[J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 809-822. doi: [10.15898/j.ykcs.202208270160](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202208270160).

LI Lijun, LIU Qiang. Distribution Characteristics and Source Analysis of “Three Nitrogen” in Shallow Groundwater in Hailun Area of Heilongjiang Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(4): 809-822. doi: [10.15898/j.ykcs.202208270160](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202208270160).

黑龙江省海伦地区浅层地下水中“三氮”分布特征及来源解析

李丽君, 刘强*

(中国地质调查局沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110034)

摘要: 近年来随着人类活动增加、工业废水的大量排放以及农业氮肥过量施用, 使得地下水中“三氮”(即硝酸盐氮、氨氮、亚硝酸盐氮)污染问题愈加严重, 对人体带来潜在健康风险。通过地下水“三氮”污染分布及来源作出解析, 对于开展污染源头防控具有重要的现实意义。本文以黑龙江省海伦地区浅层地下水作为研究对象, 采用气相分子吸收光谱法(GMA)及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定了地下水中“三氮”及其他金属元素的检出情况, 应用内梅罗综合污染指数法对地下水中“三氮”划分水质污染等级, 综合运用 Pearson 相关性分析、正定矩阵因子分析法(PMF)等方法, 识别和定量解析污染源及贡献。结果表明: ①研究区地下水中硝酸盐氮含量范围在 0.021~123.05mg/L 之间, 平均浓度为 15.27mg/L; 氨氮含量范围在 ND~3.91mg/L 之间, 平均浓度为 0.33mg/L; 亚硝酸盐氮含量范围在 ND~0.65mg/L 之间。与《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)Ⅲ类水指标对比, 硝酸盐氮超标率为 20.0%, 氨氮超标率为 12.5%。②内梅罗综合污染指数评价结果表明, 研究区地下水水质污染等级一级至三级中度污染地下水占比为 92.5%, 整体上水质“三氮”污染较轻。海伦地区“三氮”空间分布整体上呈现出氨氮、硝酸盐氮流域中心区近端含量高、远端含量低的趋势。硝酸盐氮及氨氮超标点主要分布在研究区中部的人类活动密集区域。亚硝酸盐氮在空间分布上沿海伦河流向呈现出北高南低的趋势。③正定矩阵因子分析模型(PMF)源解析结果表明, 硝酸盐氮主要来源于生活与工业复合源; 亚硝酸盐氮主要来源于自然源; 氨氮主要来源于生活与农业复合源。与中南部长三角武进地区太湖平原、西南部成都平原及东南部广花盆地地下水相比, 海伦地区氨氮含量偏低, 硝酸盐氮均值则均高于中南部地区。“三氮”的源解析结果呼应了东三省尤其是黑龙江部分地区“三氮”含量较高的分布特征。海伦地区地下水“三氮”污染程度整体上相对较轻, 人类活动对地下水中“三氮”分布的影响较大。

关键词: 海伦地区; 地下水; 三氮; 分布特征; 源解析; 气相分子吸收光谱法; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1)硝酸盐氮、氨氮为研究区地下水中氮污染组分, 污染评价等级Ⅰ级未污染至Ⅲ级中度污染水质占比 92.5%, 三氮污染程度较轻。
- (2)“三氮”空间分布整体上呈现出中间高、远端低的趋势, 硝酸盐氮及氨氮污染点主要分布于人类活动密集的中部区域。
- (3)生活与工业复合源是研究区硝酸盐氮污染的主要来源, 而人类生活与农业生产复合源是氨氮污染的主要来源。

中图分类号: X523; X131.2

文献标识码: A

收稿日期: 2022-08-27; 修回日期: 2022-10-09; 接受日期: 2023-05-29

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“松嫩平原水文地质调查”(DD20190340)

第一作者: 李丽君, 硕士, 正高级工程师, 从事岩矿测试及地质矿产方法研究。E-mail: 475876904@qq.com。

通信作者: 刘强, 硕士, 正高级工程师, 从事水文地质及水资源调查评价。E-mail: 94778933@qq.com。

地下水“三氮”(硝酸盐氮、氨氮、亚硝酸盐氮)污染作为农业活动与生活污染的主要特征^[1],随着人口增加、城市化发展、工业废水的大量排放以及农业氮肥的过量施用^[2],地下水中“三氮”污染问题愈加严重。人体内硝酸盐和亚硝酸盐能够在各种含氮有机化合物作用下,形成稳定的、致癌和致突变性的各种亚硝基族化合物,对人体健康造成危害。有研究表明^[3],地下水中氮的赋存形态和转化方式与地下水中砷元素的富集相关,进而影响着地下水资源的可持续利用和居民健康。

目前,“三氮”的迁移转化规律研究取得了一定进展。付坤^[4]通过室内模拟柱实验明确了温度和水压对“三氮”迁移转化的作用。张晓沛^[5]通过对“三氮”迁移转化相关组分的浓度变化趋势及“三氮”转化机理研究,提出了再生水地下安全贮存的氮素阈值浓度。地下水因其流动缓慢、交替程度弱、自净能力差的特点,一旦被污染就难以恢复,且修复成本很高,因而从污染源头开展防控具有重要的现实意义。地下水污染具有隐蔽性、复杂性和滞后性,地下环境的不确定性和多种污染源的混合作用也给地下水中“三氮”的源解析带来很大的困难。因此,控制地下水“三氮”污染尤其是硝酸盐氮(NO_3^- -N)污染问题,精准识别地下水中“三氮”污染来源,显得尤为重要^[6]。环境样品中污染物的源解析方法主要包括化学质量平衡模型(CMB)^[5]、稳定同位素法(SIAR)^[7]、正定矩阵因子分析模型(PMF)^[8]。化学质量平衡模型^[5]简单、快速、成本低,但是不能区分同一类污染源排放出的污染物的差异及每种污染物的贡献率。稳定同位素法由于仪器设备造价较高,在应用上也受到不同程度地限制^[6]。刘楠涛等^[9]、陈盟等^[10]研究结果证明了PMF方法作为一种新型源解析受体模型,在因子载荷和源因子得分方面更具可解释性和明确的物理意义。目前PMF模型在地下水介质中“三氮”源解析方面应用的研究鲜见报道,且此领域的研究有待深入。

地下水中重金属含量与“三氮”含量之间存在相关性。许燕颖等^[11]研究表明重金属的化学形态及迁移能力与其水环境中 NH_4^+ -N的活度密切相关,通过测定重金属含量可以推测“三氮”的分布及来源。气相分子吸收光谱法是一种准确性高、线性范围宽且不受样品颜色和浊度干扰的含氮化合物的实用分析手段。该方法分析过程不需化学分离,所用化学试剂少,且不使用有毒试剂,已被广泛应用于水质亚硝酸盐氮、氨氮、硝酸盐氮、总氮、硫化物等物质的

分析测定^[12]。本文通过气相分子吸收光谱法测定海伦地区浅层地下水中“三氮”含量,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定地下水中重金属元素含量,采用内梅罗综合污染指数法^[13]对研究区地下水中“三氮”的污染状况进行水质污染综合评价,着重研究“三氮”的分布特征,并采用Pearson相关系数、主成分分析法定性识别研究区地下水中“三氮”来源,并采用PMF模型对“三氮”来源的贡献率进行定量解析,以为海伦地区地下水的综合利用提供科学依据。

1 研究方法

1.1 研究区概况

海伦市行政区划属黑龙江省绥化市,位于通肯河流域,海伦河及扎音河属于通肯河的支流^[14],中温带大陆性季风气候。水文地质构造上,东北部位位于小兴安岭隆起,西南部位位于松嫩凹陷带的北部边缘。由于地处两个不同的构造单元,水文地质条件相对复杂。含水岩组分主要为松散岩类孔隙水、碎屑岩类孔隙、裂隙水和基岩裂隙水。与河北保定平原地下水化学类型 HCO_3 - SO_4 型不同^[15],海伦地区水化学类型为 HCO_3 -Ca型,少量可见 HCO_3 -Ca·Na型。海伦地区作为松嫩平原具有代表性的商品粮产区,其农业用水量居于地区全年用水量首位,占比为93.22%,地下水质量总体较好,但个别地区地下水中 Al 、 NO_3^- 、 Ni 、耗氧量较高,导致地下水质量不佳^[13]。

1.2 样品采集与分析

地下水样品采集根据GPS坐标定位,在海伦河流域、扎音河流域,采集浅层水水样40件。含水介质主要是空隙水及孔隙-裂隙水,埋藏介质多为承压水,含水层为白垩系及第四系水系,具体采样点位见图1。地下水样品的采集及保存按照《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164—2004)及《地下水水质分析方法 第2部分:水样的采集和保存》(DZ/T 0064.2—2021)规定。分别采用《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJT 195—2005)、《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 197—2005)及《水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198—2005)测定地下水中氨氮、亚硝酸盐氮及硝酸盐氮;采用《地下水水质分析方法 第51部分:氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的测定 离子色谱法》(DZ/T 0064.51—2021)测定地下水中硝酸盐氮、氯离子、氟离子和硫酸根;《地下水水质分析方法 第

80 部分: 锂、铷、铯等 40 个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法》(DZ/T 0064.80—2021)测定地下水中 Mn、Cd、Pb、Zn、Cu、Co、Ni 金属元素;《地下水水质分析方法 第 11 部分: 砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》(DZ/T 0064.11—2021)测定地下水中的砷;《地下水水质分析方法 第 26 部分: 汞量的测定 冷原子吸收分光光度法》(DZ/T 0064.26—2021)测定地下水中的汞。

1.3 仪器与主要试剂

气相分子吸收光谱仪(型号 GMA 3376, 上海北裕分析仪器股份有限公司); 离子色谱仪(型号 ICS-3000, 美国 Dionex 公司); 电感耦合等离子体质谱仪(型号 iCAP-RQ, 美国 ThermoFisher 公司); 双道原子荧光光度计(AFS-3100, 北京海光仪器有限公司)。

主要试剂: 亚硝酸钠基准物(优级纯); 硝酸钠基准物(优级纯); 氢氧化钠、溴酸盐、柠檬酸、浓盐酸、无水乙醇、无氨去离子水等, 以上试剂无特殊说明时, 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。亚硝酸盐氮标准储备溶液(0.500mg/mL)、硝酸盐氮标准储备溶液(1.00mg/mL)。

1.4 测试质量控制方法

为保证分析数据的有效性和分析方法的准确性, 地下水中“三氮”测试的质量控制参照《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)、《地下水污染调查评价样品分析 质量控制技术要求》(DD 2014-15)以及《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)的要求, 对测试过程进行全流程质量控制。每 20 个样品为一个批次, 每个批次的测试过程中均设有实验室空白、标准物质、实验室重复样及外部监控样品质量控制, 无标准物质时采用样品基体加标控制。实验室空白均小于 2 倍方法检出限, 样品基体的加标回收率在 80% ~ 120% 之间, 实验室重复样相对偏差(RD)均在 15% 以内。外部质控样合格率 100%。氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮均采用气相分子吸收光谱法测定。测定氨氮的方法检出限为 0.020mg/L, 硝酸盐氮方法检出限为 0.006mg/L, 亚硝酸盐氮方法检出限为 0.003mg/L, 地下水样品除测定“三氮”含量外, 同时测定微量重金属元素含量及阴离子含量。质控结果见表 1。

1.5 数据分析

1.5.1 数据处理

采用 WPS Office 2016、SPSS 22.0 进行地下水中“三氮”、重金属含量、阴离子相关性的统计和分析, 采用 Coredraw X5.0 软件得到地下水中“三氮”含

量空间分布图。

1.5.2 污染特征评价方法

内梅罗综合污染指数法^[13]被广泛应用于水环境评价领域, 该方法不仅能够得出单个测试项目的污染指数, 而且能够得到整个流域采样点不同“三氮”测试结果的综合污染指数, 反映整个研究区“三氮”的综合污染状况。《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中Ⅲ类水化学组分含量中等, 适用于满足集中式生活饮用水水源及工农业用水。本文以“三氮”Ⅲ类水限值为标准, 计算内梅罗综合污染指数, 与相应的等级标准指数相对照, 即可得到评价等级。其中硝酸盐氮Ⅲ类水限值 20mg/L, 氨氮 0.5mg/L, 亚硝酸盐氮 1.0mg/L, 根据内梅罗综合污染指数值, 按表 2^[16]划分地下水污染级别。评分分值越大, 说明该指标对地下水环境产生的污染影响越大。分值若出现不同类别标准时相同的情况, 评分从优不从劣。

1.5.3 污染来源评价模型

PMF 模型是由 Paatero 等在 1994 年首次提出, 利用样本组成最优化的分析数据误差, 并在求解过

表 1 样品测试质量控制结果统计

Table 1 Statistics of recovery rate and relative deviation.

分析项目	加标回收率 (80% ~ 120%)	实验室重复样相对偏差 (≤15%)
Mn	90.9% ~ 110.6%	3.40
Cd	89.6% ~ 113.6%	2.40
Pb	85.0% ~ 105.0%	5.10
Zn	85.6% ~ 90.2%	12.6
Cu	83.0% ~ 95.0%	11.4
Co	84.0% ~ 94.0%	11.2
Ni	82.0% ~ 89.0%	11.8
As	97.0% ~ 107.0%	4.10
Hg	85.0% ~ 98.3%	14.5
NO ₃ -N	82.1% ~ 96.0%	11.0
NH ₄ ⁺ -N	83.0% ~ 89.0%	11.9
NO ₂ -N	82.2% ~ 92.0%	13.4
F ⁻	82.3% ~ 91.1%	13.2
Cl ⁻	85.0% ~ 92.5%	12.4
SO ₄ ²⁻	83.0% ~ 90.0%	13.0

表 2 内梅罗综合污染指数分级标准^[16]

Table 2 Nemerow comprehensive pollution index classification standard^[16].

内梅罗综合 污染指数 F	污染等级	污染程度	内梅罗综合 污染指数 F	污染等级	污染程度
$F \leq 0.8$	I	未污染	$4.25 < F \leq 7.2$	IV	较重污染
$0.80 < F \leq 2.5$	II	轻度污染	$F \geq 7.2$	V	严重污染
$2.5 < F \leq 4.25$	III	中度污染			

程中对因子矩阵的分解作非负约束,进而得到分析结果,用于识别和定量各来源的贡献率。该模型将原始数据集 X_{ij} 的矩阵分解为两个因子矩阵(源贡献矩阵 g_{ik} 和源成分谱矩阵 f_{jk})和残差矩阵 e_{ij} 。

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

式(1)中: C_{ij} 为第 i 个采样点处第 j 个元素的浓度; g_{ik} 为第 k 个源对第 i 个样品的贡献; f_{kj} 为第 k 个源中元素 j 的浓度; e_{ij} 为残留误差矩阵,可以通过目标函数 Q 的最小值来计算。 Q 的值计算如下:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (2)$$

式(2)中: u_{ij} 为第 i 个样品中第 j 种元素的不确定度,该不确定度是根据特定物种的方法检测限(MDL)、浓度和提供的误差率计算得出的。如果元素浓度大于 MDL,不确定度可按以下方式计算:

$$u_{ij} = \sqrt{(\text{相对标准偏差} \times \text{元素含量})^2 + (\text{MDL})^2} \quad (3)$$

否则,将通过以下公式估算不确定性:

$$u_{ij} = 0.1C_{ij} + \frac{1}{3}MDL \quad (4)$$

2 研究区地下水中“三氮”检出结果

对采集的研究区 40 件地下水样品中“三氮”及部分重金属及阴离子的含量进行检测,其中 Mn 含量范围在 ND ~ 3.20mg/L 之间,与《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中Ⅲ类水指标对比,Ⅰ~Ⅲ类水占比 40%,Cd 等 8 种重金属含量均在 10 倍检出限以内,Ⅰ~Ⅲ类水占比 100%,阴离子 F^- 含量范围在 0.029 ~ 0.69mg/L 之间, Cl^- 含量范围在 0.0027 ~ 310mg/L 之间,Ⅰ~Ⅲ类水占比 97.5%,1 个采样点水样中 Cl^- 超标,超标率 2.5%, SO_4^{2-} 含量范围在 0.46 ~ 433mg/L 之间,Ⅰ~Ⅲ类水占比 95%;2 个采样点水样中 SO_4^{2-} 含量超标,超标率 5%。

水中“三氮”含量及相关参数如表 3 所示,海伦地区浅层地下水中“三氮”检出情况中,硝酸盐氮的检出率 100%,检测最大值为 123.05mg/L,平均值 15.27mg/L;氨氮的检出率 77.5%,检测最大值为 3.91mg/L,平均值 0.33mg/L;亚硝酸盐氮检出率 90.0%,检测最大值为 0.65mg/L,平均值 0.12mg/L。与《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中Ⅲ类水指标对比,硝酸盐氮超标率为 20%,最大值超标

表 3 研究区地下水中“三氮”含量统计

Table 3 Statistics of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, and nitrite nitrogen contents in groundwater.

统计项目	硝酸盐氮 含量	氨氮 含量	亚硝酸盐氮 含量
最大值(mg/L)	123.05	3.91	0.65
最小值(mg/L)	0.021	ND(未检出)	ND(未检出)
平均值(mg/L)	15.27	0.33	0.12
标准偏差	28.56	0.79	0.26
变异系数(100%)	1.87	2.42	2.27
《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)Ⅲ类水(mg/L)	20	0.5	1.0
偏度	2.52	3.66	2.43
峰度	6.47	13.66	5.94
检出率(%)	100	77.5	90.0
超标率(%)	20	12.5	0

6.18 倍;氨氮超标率为 12.5%,最大值超标 7.8 倍。亚硝酸盐氮则无超标点。

与松嫩平原区域已有文献对比可知,研究区地下水中硝酸盐氮及氨氮的最高值及平均值均低于吴娟娟等^[17]研究的松嫩平原地下水中硝酸盐氮及氨氮的总体均值;平均值超出李天宇等^[18]提供的松嫩平原地下承压水背景值Ⅰ级(硝酸盐氮 2.29mg/L,氨氮 0.40mg/L)的 38 倍及 2 倍,超出Ⅱ级水背景值(硝酸盐氮 4.66mg/L,氨氮 0.22mg/L)约 20 倍及 4 倍,此结果与李圣品等^[19]研究表明中国东三省尤其是黑龙江部分地区“三氮”含量超标较为严重的结论一致。与中国中部长三角武进地区太湖平原^[20]、西南部成都平原典型区地下水丰水期和枯水期^[2]及东南部广花盆地地下水全年^[21]相比,海伦地区氨氮含量均值均低于三地氨氮含量平均值,硝酸盐氮均值则均高于三地硝酸盐氮含量均值。与北方部分地区相比,海伦地区氨氮均值高于东部地区北京东北部平原区^[22]西北部地区渭河流域关中段^[23]以及兰州市地下水^[24]中氨氮均值,硝酸盐氮均值则低于北京东北部平原区及兰州市地下水中硝酸盐氮含量均值。海伦地区氨氮含量低于高原湖泊周边地下水中氨氮含量均值,硝酸盐氮含量均值则整体上高于多个湖泊周边^[25]。硝酸盐氮最高值高于白俄罗斯维特布斯克地区西部地下水最高值(50mg/L)^[26],硝酸盐氮均值则低于印度拉贾斯坦邦科塔区旱季及湿季地下水中硝酸盐氮均值^[27]。

3 讨论

3.1 地下水中“三氮”的污染评价

区域地下水水质及污染综合评价^[28]是合理开发利用地下水资源、制定地下水污染防治策略及进一步开展污染源解析的科学依据。韩彬等^[29]应用单因子法、富营养化指数法和有机污染指数法对海州湾近岸海域海水的质量状况进行了评价分析。罗飞等^[30]采用内梅罗综合污染指数法评价了武水河上游区域土壤中重金属的污染程度。许燕颖等^[11]同时运用内梅罗综合污染指数法、健康风险评价模型研究了赣江上游典型流域水体“三氮”及重金属的污染等级及空间分布特征与风险评价。

本文采用内梅罗综合污染指数法对海伦地区浅层地下水的“三氮”污染评价结果见表4。从表4评价结果来看,海伦地区浅层地下水样品中污染等级Ⅰ未污染至Ⅲ级中度污染的样品为37个,占比92.5%,而Ⅳ级较重污染以上的样品数为3个,占比7.5%,无Ⅴ级严重污染水,表明研究区地下水整体上“三氮”污染程度相对较轻,优于东北典型农产区流域地下水的水质^[31]及齐齐哈尔市的地下水水质^[32]。

表4 研究区地下水内梅罗综合污染指数(F)评价结果

Table 4 Evaluation results of Nemerow comprehensive pollution index in groundwater in the study area.

内梅罗综合污染指数(F)范围	污染等级	污染程度	样品数量(件)	占比(%)
$F \leq 0.8$	Ⅰ	未污染	26	65
$0.80 < F \leq 2.5$	Ⅱ	轻度污染	10	25
$2.5 < F \leq 4.25$	Ⅲ	中度污染	1	2.5
$4.25 < F \leq 7.2$	Ⅳ	较重污染	3	7.5
$F \geq 7.2$	Ⅴ	严重污染	0	0

3.2 研究区“三氮”空间分布特征

研究区地下水中氨氮含量、硝酸盐氮含量及亚硝酸盐氮含量空间分布特征如图1中a至c所示。

对比《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中水质“三氮”限值可知,图1a中氨氮含量属于Ⅰ~Ⅲ类水35个,Ⅳ类水3个,位于S3、S5、S10处,Ⅴ类水2个,分别位于S7、S27处,40个采样点中,Ⅳ类水占比7.5%,Ⅴ类水占比5%,氨氮总超标率合计12.5%。空间分布上,Ⅰ~Ⅲ类水主要集中于研究区的北部、西部、东部及中部,Ⅳ类水分布于研究区中部,Ⅴ类水样品点位S7的氨氮含量最高(3.913mg/L),位于研究区中心区,氨氮整体空间分布上呈现出中间高、两边低的趋势。

图1b中硝酸盐氮Ⅳ类水1个位于S12处,Ⅴ类水7个,位于S6、S9、S11、S20、S36、S38、S39点处,总体Ⅳ类水占比2.5%,Ⅴ类水占比17.5%,硝酸盐氮总超标率合计20.0%。空间分布上,Ⅰ~Ⅲ类水主要集中于研究区的中部、东部及北部,Ⅳ类水位于研究区中部,Ⅴ类水S36、S38、S39位于研究区西部,硝酸盐氮含量最高值S6(123.05mg/L)及次高值S9(106.97mg/L)均位于研究区中心区域,S20点则位于北部扎音河流域。硝酸盐氮在研究区整体空间分布上呈现出沿海伦河流域、扎音河流域呈放射状分布,流域中心区近端含量高、远端含量低的趋势。

图1c表明,研究区亚硝酸盐氮均为Ⅰ~Ⅲ类水。空间分布上,亚硝酸盐氮沿海伦河流呈现出北高南低的趋势。

3.3 地下水中“三氮”源解析

3.3.1 “三氮”数理统计分析

“三氮”的来源可以通过地下水中“三氮”与重金属及阴离子之间的相关性分析加以解析。许燕颖等^[11]研究表明,重金属的化学形态及迁移能力与其水环境中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的活度密切相关,水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量越大,越容易造成重金属再生污染。已有研究表明, Cl^- 作为自然界中相对稳定的保守离子,不受水环境中物理、化学及微生物作用的影响,其主要来源于人类活动所产生的生活污水以及人畜粪便等,而土壤中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 与 Cl^- 具有相似的迁移方式^[24]。

本文采用SPSS 22.0多元统计分析软件对研究区40个地下水样品中“三氮”与重金属及阴离子的实测数据进行相关性分析,分析结果见表5。

Pearson相关系数用于评估两组数据是否符合线性关系,线性相关越强,Pearson相关系数就越接近1(线性递增,正相关)或-1(线性递减,负相关)。一般认为 <0.3 无相关性, $0.3 \sim 0.7$ 弱相关性, >0.7 则具有较强的相关性^[10]。表5中地下水中“三氮”与重金属之间的Pearson相关系数数据表明,硝酸盐氮与Cd、Co、Ni之间的Pearson相关系数分别是0.370、0.329、0.319,均大于0.3,同时在0.05水平(双侧)显示显著相关,表明硝酸盐氮与Cd、Co、Ni具有一定的同源性,亚硝酸盐氮与Co的相关系数为0.327,且在0.05水平(双侧)显示显著相关,氨氮则与重金属之间无相关性,说明研究区地下水中“三氮”与Co的来源具有较大可能的同源性。地下水中“三氮”与阴离子之间的Pearson相关系数数据中,硝酸盐氮与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的相关系数分别为0.605、0.897,且同时在0.01水平(双侧)显示显著相关,表明硝酸盐

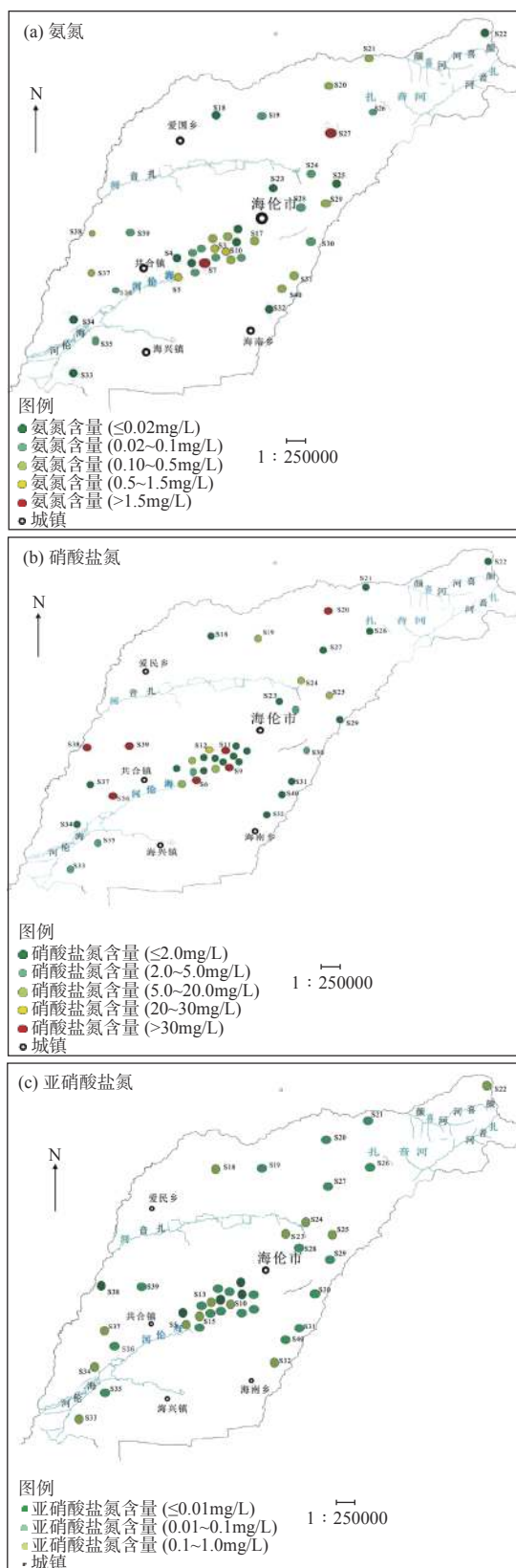


图1 研究区地下水采样点及“三氮”含量空间分布示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of groundwater sampling points and “three nitrogen” content in the study area. a—ammonia nitrogen; b—nitrate nitrogen; c—nitrite nitrogen.

氮与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 阴离子也具有一定的同源性。氨氮及亚硝酸盐氮则与阴离子无相关性。重金属之间的相关性数据可知, Pb、Co、As、Mn 之间、Ni 与 Hg 的相关系数均大于 0.3, 表明以上重金属之间具有一定的同源性。阴离子之间的相关性数据可知 Cl^- 、 SO_4^{2-} 之间的相关系数为 0.796, 大于 0.7, 表明阴离子之间具有较强的相关性, 且在 0.01 水平(双侧)上显著相关。同时从表 5 可以看出, “三氮”两两之间, 均呈负相关, 表明硝化作用较低 [22]。

3.3.2 基于 PMF 模型的来源分析

正定矩阵因子分析模型, 是利用相关矩阵和方差矩阵对多维变量进行简化从而定量解析不同环境样品中的污染源因子的方法 [33]。郭涛等 [31] 利用正定矩阵因子分析法(PMF)识别了影响东北典型农产区拉林河流域地下水水质的潜在来源。

为分析海伦地区地下水中“三氮”的来源, 本文采用正定矩阵因子分析模型(PMF)对 Mn、Cd、Pb、Co、Ni、As、氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等成分进行源解析。将检测数据导入 EPA PMF5.0 软件后, 选择工业来源、农业来源、生活来源及自然因素来源共四个要素解释地下水中“三氮”的来源。“三氮”及重金属均被归类为“Strong”(S/N>1), 所有样品的绝大部分残差在 -3 ~ 3 之间, 结果见表 6。可以看出, 各分析项目拟合曲线 R^2 均大于 0.5, 预测值与实测值比值(P/O)区间 0.775 ~ 0.896, 均接近于 1, 说明 PMF 模型的源解析结果整体较好, 四因子情景下模型较为稳定。PMF 模型解析出的地下水中“三氮”及重金属等的源成分谱图见图 2。

图 2 中, 因子 1 对 Co、Ni、硝酸盐氮、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等含量的相对贡献率较大, 分别达到 89.13%、76.48%、69.26%、68.7% 和 68.9%。同时, Co、Ni 含量平均值为 $0.58\mu\text{g/L}$ 、 $3.51\mu\text{g/L}$, Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量平均值为 58.51mg/L 和 54.50mg/L , 变异系数在 1.12 ~ 1.54, 表明阴离子可能受到了人类活动的影响。张鑫 [23] 研究表明, 水化学指标对地表水硝酸盐来源的指示作用, Cl 作为相对稳定的元素, 常被具有辨别生活污水和人畜粪便污染水体的作用, 可以用该参数来分析水体硝酸盐污染的可能来源。一般情况下, 地表水中 Cl 来自大气沉降和含盐地下水的含量很少, 主要来自生活和工业污水。同时左朝晖 [22] 研究表明, 硝酸盐氮与较大的人类活动有关。推测人类日常生活及工业复合来源为研究区域地下水中硝酸盐氮的主要污染来源。

表 5 地下水中“三氮”与重金属及阴离子的 Pearson 相关性系数

Table 5 Pearson correlation coefficient of heavy metals and negative ions in the groundwater.

组分	Mn	Cd	Pb	Zn	Cu	Co	Ni	As	Hg	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Mn	1														
Cd	-0.166	1													
Pb	0.151	0.220	1												
Zn	0.086	0.191	0.172	1											
Cu	0.085	-0.037	0.469**	0.196	1										
Co	0.380*	0.196	0.423**	0.137	0.112	1									
Ni	-0.026	0.103	0.191	0.155	0.009	0.400*	1								
As	0.302	-0.160	0.396*	-0.135	0.020	0.326*	0.031	1							
Hg	-0.103	-0.047	-0.090	0.005	0.014	-0.016	0.385*	-0.103	1						
NO ₃ ⁻ -N	-0.304	0.370*	-0.038	-0.204	0.060	0.329*	0.319*	-0.146	-0.117	1					
NH ₄ ⁺ -N	0.059	-0.107	-0.055	0.040	-0.067	-0.138	-0.157	0.106	-0.075	-0.132	1				
NO ₂ ⁻ -N	0.181	-0.146	-0.101	-0.212	-0.028	0.327*	-0.095	0.167	0.003	-0.169	-0.033	1			
F ⁻	0.082	0.195	0.189	0.509**	0.080	-0.029	-0.195	0.312*	-0.116	-0.287	0.193	-0.009	1		
Cl ⁻	-0.051	-0.049	0.169	-0.212	0.106	0.440**	0.485**	0.087	0.198	0.605**	-0.122	-0.098	-0.098	1	
SO ₄ ²⁻	-0.157	0.244	0.044	-0.236	0.104	0.376*	0.288	-0.041	-0.024	0.897**	-0.153	-0.182	-0.157	0.796**	1

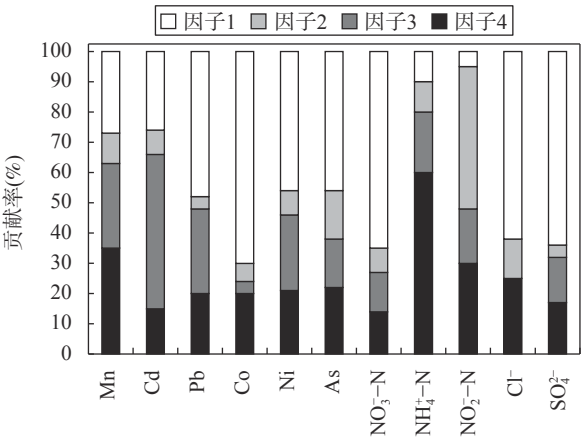
注: “**”表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关, “*”表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

表 6 地下水中“三氮”及重金属含量实测值与模拟预测值的拟合结果

Table 6 Fitting results of measured value and simulated predicted value of three nitrogen and heavy metal contents in the groundwater.

分析项目	R ²	截距	斜率	P/O
Mn	0.672	10.139	0.369	0.894
Cd	0.901	10.667	0.548	0.779
Pb	0.605	5.161	0.237	0.802
Co	0.870	-10.208	0.856	0.804
Ni	0.557	75.286	0.786	0.781
As	0.733	45.310	0.812	0.870
NO ₃ ⁻ -N	0.749	-1.193	0.752	0.775
NH ₄ ⁺ -N	0.797	0.186	0.756	0.896
NO ₂ ⁻ -N	0.750	0.114	0.756	0.887
Cl ⁻	0.773	-10.369	0.835	0.791
SO ₄ ²⁻	0.531	-9.631	0.921	0.809

因子 2 对 Mn、Pb、As、亚硝酸盐氮、Co 的相对贡献率达到 60% 以上, 除 NO₂⁻-N 外, 其他元素在研究区内含量分布的变异系数较小(0.26 ~ 0.58), 且平均含量分布相对比较均匀, Pb、As 含量平均值为 0.648mg/L、3.76μg/L, 变异系数分别为 0.99、1.52。Co 含量在 2.24μg/L。相关研究表明, As 与 Sb 在热液矿床中有较强的伴生关系^[34], 具有较为相似的地球化学行为^[35], 表明受原生地层与工矿等地质背景影响较大。另有研究表明 Ni 和 Cr 与成土母质



因子 1—生活-工业复合源; 因子 2—自然源; 因子 3—农业源; 因子 4—生活源。

图2 基于 PMF 的各因子对地下水中“三氮”及重金属等含量分布的贡献率

Fig. 2 Contribution rate of each factor based on PMF to the distribution of three nitrogen and heavy metals in the groundwater. Factor 1—Living-industrial compound source; Factor 2—Natural source; Factor 3—Agricultural source; Factor 4—Domestic source.

有密切联系, 土壤中的 Cr 受人类活动影响较小^[10]; 也有研究表明, NO₂⁻-N 受自然条件影响较多^[22]。推测研究区域地下水中亚硝酸盐氮主要来源于自然界天然因素。

因子 3 对 Cd、Pb 的相对贡献率分别达到 65.4% 及 68.7%, 对 As 的相对贡献率也达到了

18.4%。Cd 含量平均值为 0.017 $\mu\text{g/L}$, 变异系数为 2.31。因子 3 对重金属的贡献率远大于“三氮”的贡献率, 表明因子 3 来源与“三氮”来源无直接相关。因子 3 主要通过影响 Cd、Pb 而对亚硝酸盐氮产生间接影响。研究表明 Cd 普遍存在于化肥和农药中, 一般可以作为农业活动的标志元素^[36]。Pb 主要来自铅锌矿, Cd 是农业活动的标志元素, 杀虫剂、除草剂等也含有 As^[10], 且在研究区作为重要的农业区, 农业活动十分普遍。推测农业活动来源为研究区域地下水中重金属的主要来源, 间接影响着亚硝酸盐氮的分布。

因子 4 对氨氮的相对贡献率达到 61.2%。有研究表明 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 受到生活污染的影响较高^[22], 表 5 的相关性分析结果指出, As、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 Cl^- 具有较高的相关性及同源性。本研究中 As 及 Cl^- 则主要来源于生活及工业复合源, 同时结合因子 3 农业活动对 As 及重金属的影响, 推测海伦地区地下水中氨氮主要来源于生活与农业生产活动的复合源。

综上所述, 研究区地下水中“三氮”污染的主要来源为生活与工业复合源、生活与农业生产活动复合源, 进一步表明人类活动是造成海伦地区地下水中“三氮”污染的根本原因。由地下水中“三氮”的空间分布可知, 硝酸盐氮污染最高点分布于研究区中心区域, 该区域人类生活及工业活动较为发达, 与硝酸盐氮污染主要来源于生活与工业复合源的源解析结果一致。氨氮污染点与研究区中部人类活动密集相关, 硝酸盐氮超标面积高于氨氮, 表明生活与工业活动复合源是影响该区地下水中“三氮”含量的主要因素。

4 结论

本文采用气相分析吸收光谱法测定了地下水中“三氮”含量, 采用描述性统计分析、多元统计分析和内梅罗综合污染风险指数分析方法对海伦地区地下水中三氮含量及其相关元素进行研究。结果表明海伦地区浅层地下水中硝酸盐氮含量范围在 0.021 ~ 123.05 mg/L 之间, 平均浓度为 15.27 mg/L ; 氨氮含量范围在 ND ~ 3.91 mg/L 之间, 平均浓度为 0.33 mg/L ; 亚硝酸盐含量范围在 ND ~ 0.65 mg/L 之间, 平均浓度为 0.12 mg/L 。与《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中Ⅲ类水指标对比, 硝酸盐氮超标率 20%, 氨氮 12.5%, 亚硝酸盐氮无超标点。研究区地下水三氮污染评价等级Ⅰ级未污染至Ⅲ级中度污染地下水占比 92.5%, 整体上水质三氮污染较轻。

研究区氨氮空间分布呈现出研究区中间高、四周低的趋势。硝酸盐氮沿海伦河流域放射状分布, 中心区近端含量高、远端含量低。亚硝酸盐氮沿海伦河流向北高南低。硝酸盐氮及氨氮污染点主要分布于人类活动密集的研究区中部、流域中心区域。“三氮”PMF 模型定量解析结果表明, 研究区地下水中“三氮”污染来源与生活与工业复合源、生活与农业生产活动复合源有关。生活与工业复合源是研究区硝酸盐氮污染的主要来源, 生活与农业生产复合源是氨氮污染的主要来源。建议结合研究区“三氮”污染的状况及污染来源, 开展“三氮”污染防治规划, 加强海伦地区地下水资源保护和可持续开发利用。

致谢: 论文审稿过程中匿名专家提出建设性的修改意见, 在此致以诚挚的谢意。

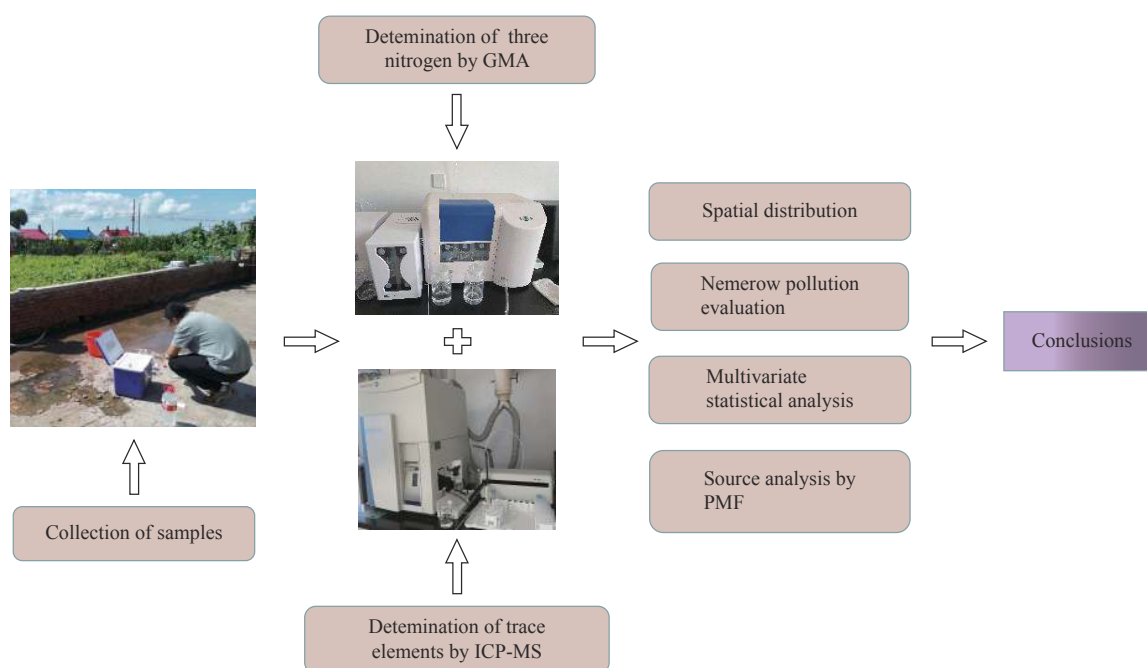
Distribution Characteristics and Source Analysis of “Three Nitrogen” in Shallow Groundwater in Hailun Area of Heilongjiang Province

LI Lijun, LIU Qiang*

(Shenyang Center of China Geological Survey, Shenyang 110034, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The nitrate nitrogen and ammonia nitrogen were the nitrogen pollution components in groundwater in the study area. The water pollution evaluation grade I - III water accounted for 92.5 %, and the pollution degree was relatively light.
- (2) The spatial distribution of “three nitrogen” shows a trend of high in the middle and low in the distance. The nitrate nitrogen and ammonia nitrogen pollution points are mainly distributed in the central area where there are intensive human activities
- (3) The compound source of life and industry is the main source of nitrate nitrogen pollution in the study area, and agricultural production is the main source of ammonia nitrogen pollution.



ABSTRACT

BACKGROUND: With the increase of population, urbanization development, the large discharge of industrial wastewater and the excessive application of agricultural nitrogen fertilizer, the problem of “three nitrogen” (nitrate nitrogen, ammonia nitrogen, and nitrite nitrogen) pollution in groundwater has become increasingly serious. Due to the slow flow, weak alternation degree and poor self-purification ability, the nitrogen polluted groundwater is difficult to rehabilitate and the repair cost is high. It is of great practical significance to carry out prevention and control from the pollution source. With the concealment, complexity and hysteretic groundwater pollution property, it is difficult to conduct the source analysis of nitrate in groundwater. Positive matrix factorization (PMF) model, as a new type of source analysis model, has more interpretable and clear physical significance in terms of factor load

and source factor score. At present, the application of the PMF model in the source analysis of “three nitrogen” in groundwater media is rarely reported, and the research in this field needs to be deepened. Gas-phase molecular absorption spectrometry is a practical analytical method for nitrogen compounds with high accuracy, wide linear range without color and turbidity interference. This method does not require chemical separation, and uses few chemical reagents and innocuous reagents. At present, this method has been widely used in the analysis and determination of water quality, nitrite nitrogen, ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, total nitrogen, and other substances.

OBJECTIVES: To identify the source and distribution characteristics of the “three nitrogen” in shallow groundwater in the Hailun area.

METHODS: (1) Determination of “three nitrogen” and other elements in groundwater samples. With GPS coordinates, the 40 shallow groundwater samples were collected in Helen River Basin and Zaying River Basin. The collection and preservation of groundwater samples were performed in accordance with the environmental standards HJ/T 164—2004, HJ/T 195—2005, HJ/T 197—2005 and the ecological industry standards DZ/T 0064—2021. The quality control of the “three nitrogen” test in groundwater was based on the requirements of the national standard GB/T 14848—2017, the technical requirements for analytical quality control of groundwater pollution investigation (DD 2014-15), and the specification of testing quality management for geological laboratories (DZ/T 0130—2006). Each batch contained twenty samples and the test process of each batch was equipped with laboratory blank, reference materials, laboratory duplicate samples and quality control of external monitoring samples. All of the laboratory blank results were less than 2 times the detection limit of the method. The added standard recovery rate of the sample matrix was between 80%-120%, with the relative deviation (RD) of the laboratory repeat samples under 15%. The qualified rate of external quality control sample was 100%.

(2) Analysis of detection data. Statistics and analysis of “three nitrogen”, heavy metal content correlation and principal components in groundwater were carried out using WPS Office 2016 and SPSS 22.0. The spatial distribution map of “three nitrogen” content in groundwater was obtained by CoreDRAW X5.0 software. The III class water criterion in *Standard for Groundwater Quality* (GB/T 14848—2017) was used as the criterion for drinking water source and industrial and agricultural water. The Nemerow pollution index was calculated and compared with the corresponding grade standard index. The PMF model was used to identify and quantify the contribution rate of each nitrogen source to comprehensively judge the source of “three nitrogen”.

RESULTS: (1) The contents of “three nitrogen” and other elements in the groundwater samples in the study area were determined. According to the contents of “three nitrogen” and related parameters shown in Table 3, the detection rates of the nitrate nitrogen, ammonia nitrogen and nitrite nitrogen were 100%, 77.5% and 90.0%, respectively. The maximum detection content of nitrate nitrogen was 123.05mg/L, and average content was 15.27mg/L. The maximum detection content of ammonia nitrogen was 3.91mg/L, and average content was 0.33mg/L. The maximum detection content of nitrite nitrogen was 0.65mg/L, and average content was 0.12mg/L. Compared with the III class water criterion, the nitrate nitrogen over standard rate was 20%, with the maximum value 6.18 times; the ammonia nitrogen over standard rate was 12.5%, with its maximum value 7.8 times; the nitrite nitrogen did not exceed the III class water criterion. The content of Mn was ND-3.20mg/L, and the proportion of Mn in I-III class water range was 40%. The contents of 8 heavy metals including Cd were within 10 times the detection limit, with 100% I - III class water. The content of anion F^- was 0.029-0.69mg/L. The content of anion Cl^- ranged from 0.0027 to 310mg/L, with the 97.5% I - III class and 2.5% over standard rate. The content of SO_4^{2-} was 0.46-433mg/L, with the 95% I - III class and 5% over standard rate.

(2) The pollution and spatial distribution of groundwater were studied. The results of Nemerow comprehensive pollution evaluation showed that the pollution degree of “three nitrogen” in the study area was relatively low. The proportion of unpolluted samples, mild pollution samples, heavy pollution samples and serious pollution samples was 65%, 25%, 2.5% and 0, respectively (Table 4). “Three nitrogen” spatial distribution is shown in Fig.1a-c. Samples with ammonia nitrogen content ranging in I - III class water was mainly concentrated in the north, west, east and central; the IV class water samples were concentrated in the middle; the class V water samples were concentrated in the center. Fig.1a shows the trend of high ammonia nitrogen in the middle and low ammonia nitrogen on both sides. In Fig.1b, I - III class water samples of nitrate nitrogen were mainly concentrated in the central, east and north, with the IV class water in the middle and the class V water in the west. The samples with the highest and sub highest nitrate nitrogen content were located in the center of the study area, radially distributing along the Helen River Basin and the Zaying River Basin. The nitrate nitrogen content was high near the central area, with the low content far from the central area. The nitrite nitrogen in Fig.1c was I - III class water. The spatial distribution of the nitrite nitrogen shows the trend of high in the north and low in the south along the Helen River Basin.

(3) Multivariate statistical analysis and source of “three nitrogen” in groundwater were studied. Multivariate statistical analysis of Pearson correlation coefficient showed that nitrate nitrogen had some homology with Cd, Co, Ni. Nitrate nitrogen in groundwater was significantly correlated with Cl^- and SO_4^{2-} , while ammonia nitrogen and nitrite nitrogen showed no correlation with anion. Sample detection data imported into EPA PMF5.0 software for PMF source analysis, and the industrial source, agricultural source, living source and natural factor source were taken as the four source analysis factors of “three nitrogen” in the groundwater in the study area. The PMF source analysis results are presented in Table 6 and Fig.2. The main sources of “three nitrogen” in the groundwater in the study area were the compound source of living and industrial source, which further indicated that human activity was the root cause of “three nitrogen” pollution in the groundwater in Helen area. According to the spatial distribution of “three nitrogen” in groundwater, the highest point of nitrate nitrogen pollution was distributed in the center of the research area, with the relatively developed human life and industrial activities in this area. The ammonia nitrogen pollution samples were related to the dense human activities in the middle of the study area. The over-standard area of nitrate nitrogen was higher than the ammonia nitrogen, which indicated that the compound source of living and industrial source was the main factor affecting the “three nitrogen” content in the groundwater in study area.

CONCLUSIONS: The nitrate nitrogen and ammonia nitrogen are the nitrogen pollution components in the groundwater in the study area. Compared with the water index in groundwater quality standard (GB/T 14848—2017), the over standard rates of the nitrate nitrogen and ammonia nitrogen are 20% and 12.5% respectively. The groundwater quality with pollution evaluation grade I (unpolluted) to grade III (moderate polluted) accounts for 92.5%, which indicates relatively light pollution.

The spatial distribution of ammonia nitrogen in the study area shows a trend of high in the middle and low on both sides. Nitrate nitrogen and ammonia nitrogen pollution samples are mainly distributed in the center of the intensive human activity research area. The quantitative analysis results of the “three nitrogen” PMF analysis model show that the compound source of living and industry are the main source of nitrate nitrogen pollution in the study area, and the compound source of living and agricultural production is the main source of ammonia nitrogen pollution. Combining the situation with the source of the “three nitrogen” pollution in the research area, the project of the “three nitrogen” pollution prevention can be carried out to strengthen protection, sustainable development and utilization of groundwater resources in the Helen area.

KEY WORDS: Hailun area; groundwater; three nitrogen; distribution characteristics; source apportionment; gas-phase molecular absorption spectrometry; inductively coupled plasma-mass spectrometry

参考文献

- [1] 杜新强, 方敏, 冶雪艳. 地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展[J]. 环境科学, 2018, 39(11): 5266–5275.
Du X Q, Fang M, Ye X Y. Research progress on the sources of inorganic nitrogen pollution in groundwater and identification methods[J]. Environmental Science, 2018, 39(11): 5266–5275.
- [2] 张涵, 李奇翎, 郭珊珊, 等. 成都平原典型区地下水污染时空异质性及污染源分析[J]. 环境科学学报, 2019, 39(10): 3516–3527.
Zhang H, Li Q L, Guo S S, et al. Spatial temporal heterogeneity and pollution sources of groundwater pollution in typical area of Chengdu Plain[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(10): 3516–3527.
- [3] 李谨丞, 曹文庚, 潘登, 等. 黄河冲积扇平原浅层地下水中氮循环对砷迁移富集的影响[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 120–132.
Li J C, Cao W G, Pan D, et al. Influences of nitrogen cycle on arsenic enrichment in shallow groundwater from the Yellow River Alluvial Fan Plain[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 120–132.
- [4] 付坤. 超深层地下水中“三氮”的迁移转化规律研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2018: 49–50.
Fu K. Study on the migration and transformation of NH_4^+ , NO_2^- , and NO_3^- in super deep groundwater[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2018: 49–50.
- [5] 张晓沛. 再生水回灌区地下水水化学特征及三氮迁移模拟[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017: 58–59.
Zhang X P. The water chemical characteristics of groundwater and the simulation of nitrogen migration in the irrigation area of reclaimed water[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017: 58–59.
- [6] 傅雪梅. 基于水化学和同位素的地下水硝酸盐源解析研究[D]. 上海: 上海大学, 2019.
Fu X M. Groundwater nitrate source identification based on hydrochemical and isotopes[D]. Shanghai: Shanghai University, 2019.
- [7] 常文博, 李凤, 张媛媛, 等. 元素分析-同位素比值质谱法测量海洋沉积物中有机碳和氮稳定同位素组成的实验室间比对研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 535–545.
Chang W B, Li F, Zhang Y Y, et al. Inter-laboratory comparison of measuring organic carbon and stable nitrogen isotopes in marine sediments by elemental analysis-isotope ratio mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 535–545.
- [8] 张涵, 杜昕宇, 高菲, 等. 联合PMF模型与稳定同位素的地下水污染溯源[J]. 环境科学, 2022, 43(8): 4054–4063.
Zhang H, Du X Y, Gao F, et al. Groundwater pollution source identification by combination of PMF model and stable isotope technology[J]. Environmental Science, 2022, 43(8): 4054–4063.
- [9] 刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 等. 长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析[J]. 环境科学, 2022, 43(11): 5064–5072.
Liu N T, Wu F, Yuan W, et al. Mercury speciation, distribution, and potential sources in surface waters of the Yangtze and Yellow River source basins of Tibetan Plateau during wet season[J]. Environmental Science, 2022, 43(11): 5064–5072.
- [10] 陈盟, 潘泳兴, 黄奕翔, 等. 阳朔典型铅锌矿区流域土壤重金属空间分布特征及来源解析[J]. 环境科学, 2022, 43(10): 4545–4555.
Chen M, Pan Y X, Huang Y X, et al. Spatial distribution and sources of heavy metals in soil of a typical lead-zinc mining area, Yangshuo[J]. Environmental Science, 2022, 43(10): 4545–4555.
- [11] 许燕颖, 刘友存, 张军, 等. 赣江上游典型流域水体三氮及重金属空间分布特征与风险评价[J]. 地球与环境, 2020, 48(5): 574–583.
Xu Y Y, Liu Y C, Zhang J, et al. Spatial distribution and risk assessment of nitrogen and heavy metals in typical watershed of the upper reaches of Ganjiang River[J]. Earth and Environment, 2020, 48(5): 574–583.
- [12] 吴昊, 朱红霞, 袁懋, 等. 气相分子吸收光谱法测定土壤中铵态氮和硝态氮的含量[J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 165–171.
Wu H, Zhu H X, Yuan M, et al. Determination of ammonium nitrogen and nitrate nitrogen in soil by gas phase molecular absorption spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 165–171.
- [13] 蓝天杉. 北京通州区浅层地下水中“三氮”迁移转化与弱透水层阻滞作用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
Lan T S. The transportation and transformation of “Three Nitrogen” in shallow groundwater and the retarding effect of aquitard in Tongzhou, Beijing[D]. Changchun: Jilin University, 2019.
- [14] 田辉. 基于SWAT与Visual Modflow的海伦市水资源模

- 拟与合理配置研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- Tian H. Research on water resources simulation and reasonable allocation of Hailun City based on SWAT and Visual Modflow[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [15] 曹文庚, 杨会峰, 南天, 等. 南水北调中线受水区保定平原地下水质量演变预测研究[J]. 水利学报, 2020, 51(8): 924–935.
- Cao W G, Yang H F, Nan T, et al. Prediction of groundwater quality evolution in the Baoding Plain of the SNWDP benefited regions[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2020, 51(8): 924–935.
- [16] 雷正国, 陶月赞. 地下水水源地水质评价方法探讨[J]. 节水灌溉, 2019(8): 80–83.
- Lei Z G, Tao Y Z. Discussion on water quality assessment method for groundwater source[J]. Water Saving Irrigation, 2019(8): 80–83.
- [17] 吴娟娟, 卞建民, 万罕立, 等. 松嫩平原地下水氮污染健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2019, 39(8): 3493–3500.
- Wu J J, Bian J M, Wan H L, et al. Health risk assessment of groundwater nitrogen pollution in Songlun Plain[J]. China Environmental Science, 2019, 39(8): 3493–3500.
- [18] 李天宇, 董宏志, 孔庆轩, 等. 松嫩平原哈尔滨地区地下水环境背景值分析[J]. 水文, 2016, 36(3): 24–28, 74.
- Li T Y, Dong H Z, Kong Q X, et al. Background values of groundwater environment in Harbin area of Songnen Plain[J]. Journal of China Hydrology, 2016, 36(3): 24–28, 74.
- [19] 李圣品, 李文鹏, 殷秀兰, 等. 全国地下水水质分布及变化特征[J]. 水文地质工程地质, 2019, 46(6): 1–8.
- Li S P, Li W P, Yin X L, et al. Distribution and evolution characteristics of national groundwater quality from 2013 to 2017[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2019, 46(6): 1–8.
- [20] 孙小淇. 武进区地表水水质分布特征及其氮污染来源解析研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020: 19–24.
- Sun X Q. Investigations on distribution of water quality and sources tracing of nitrogen pollution in Wujin District surface water[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2020: 19–24.
- [21] 庞园, 李志威, 张明珠. 广花盆地地下水三氮时空分布特征及影响因素分析[J]. 生态环境学报, 2018, 27(5): 916–925.
- Pang Y, Li Z W, Zhang M Z. Analysis of spatial-temporal distribution and influencing factors of three-nitrogen in groundwater of Guanghua Basin[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, 27(5): 916–925.
- [22] 左朝晖. 北京东北部平原区地下水氮素污染源解析及其贡献率研究[D]. 石家庄: 河北地质大学, 2020.
- Zuo Z H. Source analysis and contribution rate of groundwater nitrogen pollution in the plain area of Northeast Beijing[D]. Shijiazhuang: Hebei GEO University, 2020.
- [23] 张鑫. 地表水、地下水硝酸盐时空变化及其来源分析[D]. 西安: 西北大学, 2021.
- Zhang X. Spatiotemporal variation and source analysis of nitrate in surface water and groundwater: Guanzhong section of Wei River Basin[D]. Xi'an: Northwest University, 2021.
- [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.
- Lyu 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] 李桂芳, 杨恒, 叶远行, 等. 高原湖泊周边浅层地下水: 氮素时空分布及驱动因素[J]. 环境科学, 2022, 43(6): 3027–3036.
- Li G F, Yang H, Ye Y X, et al. Shallow groundwater around plateau lakes: Spatiotemporal distribution of nitrogen and its driving factors[J]. Environmental Science, 2022, 43(6): 3027–3036.
- [26] Viktor Y, Elena V, Valentin R. Influence of ammonium nitrogen on the treatment efficiency of underground water at iron removal stations[J]. Groundwater for Sustainable Development, 2023(22): 100943.
- [27] Ashu R, Kiran P, Ramet M, et al. Hydrochemical characteristics and potential health risks of nitrate, fluoride, and uranium in Kota district, Rajasthan, India[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023: 1–21.
- [28] 何宝南, 何江涛, 孙继朝, 等. 区域地下水污染综合评价研究现状与建议[J]. 地学前缘, 2022, 29(3): 51–63.
- He B N, He J T, Sun J Z, et al. Comprehensive evaluation of regional groundwater pollution: Research status and suggestions[J]. Earth Science Frontiers, 2022, 29(3): 51–63.
- [29] 韩彬, 林法祥, 丁宇, 等. 海州湾近岸海域水质状况调查与风险评价[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 429–437.
- Han B, Lin F X, Ding Y, et al. Quality survey and risk assessment of the coastal waters of Haizhou Bay[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4): 429–437.
- [30] 罗飞, 巴俊杰, 苏春田, 等. 武水河上游区域土壤重金属污染风险及来源分析[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2):

- 195–203.
- Luo F, Ba J J, Su C T, et al. Contaminant assessment and sources analysis of heavy metals in soils from the upper reaches of the Wushui River[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(2): 195–203.
- [31] 郭涛, 陈海洋, 滕彦国, 等. 东北典型农产区流域地下水水质评价与污染源识别[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2017, 53(3): 316–322.
- Guo T, Chen H Y, Teng Y G, et al. Pollution assessment and source identification of basin groundwater in typical agricultural areas in Northeast China[J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2017, 53(3): 316–322.
- [32] 洪慧, 李娟, 汪洋, 等. 基于统计学方法的地下水水质评价与成因分析——以齐齐哈尔市为例[J]. *环境工程技术学报*, 2019, 9(4): 431–439.
- Hong H, Li J, Wang Y, et al. Groundwater quality evaluation and causes analysis based on statistical methods: Taking Qiqihar City as an example[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2019, 9(4): 431–439.
- [33] 马小雪, 龚畅, 郭加汛, 等. 长江下游快速城市化地区水污染特征及源解析: 以秦淮河流域为例[J]. *环境科学*, 2021, 42(7): 3291–3303.
- Ma X X, Gong C, Guo J X, et al. Water pollution characteristics and source apportionment in rapid urbanization region of the lower Yangtze River: Considering the Qinghai River catchment[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(7): 3291–3303.
- [34] Guo W J, Zhang Z Y, Wang H, et al. Exposure characteristics of antimony and coexisting arsenic from multi-path exposure in typical antimony mine area[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021: 112493.
- [35] Zhu Y, Yang J, Wang L, et al. Factors influencing the uptake and speciation transformation of antimony in the soil-plant system, and the redistribution and toxicity of antimony in plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2020: 140232.
- [36] Wang Y Z, Duan X J, Wang L. Spatial distribution and source analysis of heavy metals in soils influenced by industrial enterprise distribution: Case study in Jiangsu Province[J]. *Science of the Total Environment*, 2020: 134953.