

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2017.04.005

福州市浅层地下水的硝化机制

周 迅^{1,2}, 赵汝荣³, 陈 琦³

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏 南京 210016;
3. 福建省地质环境监测中心, 福建 福州 350001)

摘要:选取福州市范围内2015年42组浅层地下水样品和1个地下水监测点2011—2015年共10期监测数据,通过分析地下水中阴阳离子比例、 NO_3^- 浓度百分比与主要水化学指标之间的时空对应关系,讨论了硝酸盐型地下水的形成条件和地下水硝化作用的主要影响因素,分类统计了不同地质成因、不同土地利用类型条件下含水层中地下水样品的硝化程度。结果表明:福州市地下水中硝酸盐型的采样点所占比例为27.9%,地下水硝化程度逐年加重;硝酸盐的输入为地下水的硝化提供了物质基础,酸化进一步促进了地下水的硝化;基岩风化带裂隙水硝化程度最低,第四系冲洪积层次之,残坡积层最高;人类活动强度最高的城市区地下水中硝酸盐型采样点所占比例达41.67%,硝化程度高于其他土地利用类型,是地下水硝化作用最主要的影响因素。

关键词:地下水;硝化;酸化;福州市

中图分类号: TU991

文献标识码: A

文章编号: 1004-6933(2017)04-0026-06

Nitrification of shallow groundwater in Fuzhou City, China

ZHOU Xun^{1,2}, ZHAO Rurong³, CHEN Qi³

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. Nanjing Center, China Geological Survey, Nanjing 210016, China;

3. Geological Environment Monitoring Center of Fujian Province, Fuzhou 350001, China)

Abstract: Based on 42 shallow groundwater samples of 2015 and ten phases of monitoring data from 2011 to 2015 from a groundwater monitoring site in Fuzhou City, we analyzed the proportions of the main anions and cations in groundwater and compared the temporal-spatial relationship between the percentage concentration of NO_3^- and the main hydrochemical indices, in order to study the formation conditions of nitrate-type groundwater and major factors of groundwater nitrification. We also classified the degree of nitrification of groundwater samples from the aquifers with different geological origins and different land use types. The results show that the proportion of nitrate-type groundwater accounted for 27.9%, and the degree of nitrification was increasing year by year in Fuzhou City. The input of nitrate provided the material basis for the nitrification of groundwater and the acidification accelerated the nitrification of groundwater. The degree of nitrification was at the lowest level in karst water of the bedrock weathering zone, at the middle level in the Quaternary alluvium, and at the highest level in the residual slope layer. The proportion of nitrate-type groundwater of the urban area with the highest intensity of human activities accounted for 41.67%, which was higher than that of other land use types. We consider human activities the most important factor affecting the nitrification of groundwater.

Key words: groundwater; nitrification; acidification; Fuzhou City

地下水中的硝酸盐污染是受到普遍关注的地下水环境问题^[1-2], 饮用水中过量的硝酸盐易引发各种健康问题^[3-6]。中国生活饮用水卫生标准针对地下水水源的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度限值为 20 mg/L 。中国地质调查局已开展的地下水污染调查工作显示, 据此标准, 中国东部平原地区浅层地下水硝酸盐浓度超标率为 10.3% ^[4], 松嫩平原浅层地下水超标率则达 32% ^[5], 地下水三氮污染普遍, 向面状趋势发展。

硝酸盐在地下水中含量特征的变化, 不仅导致地下水污染问题, 同时还影响水化学类型的变化, 使地下水向硝化方向演变, 产生硝酸盐型地下水^[7]。目前对地下水硝化作用的研究较少, 且对硝酸盐型地下水尚无统一的定义, 但其在现实中是客观存在的, 且地下水的硝化趋势是明显的。硝酸盐型地下水的形成机理和所受影响因素十分复杂, 还有待进一步总结。因此, 研究地下水的硝化机制, 对开展区域地下水污染研究和治理, 保护地下水环境有重要意义。

1 研究区概况

研究区位于福州市, 地处北纬 $25^\circ 15' \sim 26^\circ 39'$, 东经 $118^\circ 08' \sim 120^\circ 31'$, 福建省第一大河闽江在此入海。地势由西北向东南倾斜, 大致从西北的山地、丘陵过渡到中部、东南部的盆地、平原、滩涂等。中心区福州平原为典型的河口盆地, 面积约 800 km^2 , 属冲积-海积平原, 为断陷盆地经过河、海长期互相作用形成的堆积平原, 堆积层一般为 $30 \sim 40 \text{ m}$ 。山区山间小盆地面积一般小于 10 km^2 。闽江口以南沿海发育主要由花岗岩类风化形成的残积层, 在半岛和平原山前展布, 组成(红土)台地。研究区属亚热带海洋性季风气候带, 全年温和湿润、雨量充沛。据 1990—2014 年气象资料, 福州市多年平均气温 $16 \sim 23^\circ \text{C}$, 最低温度 -9.5°C , 最高温度 43.2°C , 内陆地区寒暑变化大; 年降雨总量 $809.3 \sim 2074.6 \text{ mm}$, 多年平均降雨量为 1431.93 mm ; 每年以春季和春夏之交为丰水期, 枯水期在秋季, 冬季为平水期。本区浅层地下水主要赋存在平原、盆地和山前地带的第四系冲洪积层, 以及部分基岩出露区坡麓地带的残坡积层中, 以松散岩类孔隙潜水为主。部分地段的基岩风化带裂隙水, 从其承压性质来看, 也属于潜水, 且埋藏深度较浅, 因此一并归入浅层地下水。

2 样品采集与分析

2015 年中国地质调查局在福州市境内以行政

单元为边界, 以福州平原为中心, 兼顾闽江及其支流河谷, 并将部分基岩出露区的表层残坡积风化物中的地下水一并作为调查对象开展了地下水污染调查工作, 为本研究提供了 42 组样品的部分现场测试指标和水化学指标测试数据。此外, 福建省地质环境监测中心提供了位于福州市境内的省级地下水监测点 2011—2015 年丰水期、平水期共 10 期水化学监测数据。现场测试指标为气温、水温、氧化还原电位(Eh)、电导率(EC)、溶解性总固体(TDS)、DO、浊度共 7 项, 实验室无机分析指标包括总硬度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、总铁(Fe)、 F^- 、偏硅酸(H_2SiO_3)、Mn、Zn、Hg、 Cr^{6+} 、As、Pb、Cd、Se、Al、 COD_{Mn} 共 25 项。水化学测试由福建省地质测试研究中心完成, 采样点分布见图 1。

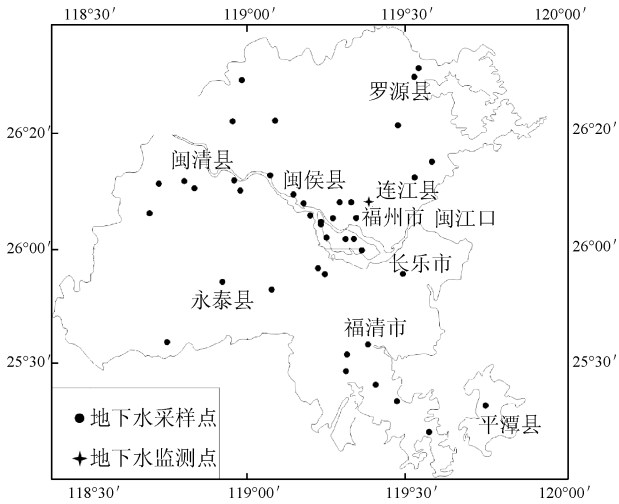


图 1 研究区地下水采样点分布

3 讨论

3.1 浅层地下水化学特征和水化学类型

福州市浅层地下水中主要阴阳离子、pH 值和 TDS 指标的数据统计特征见表 1 和表 2。浅层地下水 pH 值为 $5.46 \sim 7.76$, 均值 6.59 , 标准差为 0.60 , 变异系数 9.14% 。大部分浅层地下水 pH 值符合饮用水标准 ($6.5 \sim 8.5$); TDS 为 $51.27 \sim 538.00 \text{ mg/L}$, 均值 254.86 mg/L , 标准差为 135.57 mg/L , 变异系数 53.19% , 即浅层地下水基本为淡水。

阳离子中, Na^+ 与 Ca^{2+} 的质量浓度范围和均值较为接近, Na^+ 质量浓度均值稍稍高于 Ca^{2+} , 变异系数也小于 Ca^{2+} 。阳离子浓度百分比的范围、均值的排列顺序均为: $\gamma(\text{Na}^+) > \gamma(\text{Ca}^{2+}) > \gamma(\text{Mg}^{2+})$, 即 Na^+ 在本区的浅层地下水的阳离子中, 是明显占优的。

表 1 浅层地下水主要阴阳离子数据统计

指 标	$\rho(\text{Na}^+)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Ca}^{2+})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Mg}^{2+})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Cl}^-)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{HCO}_3^-)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NO}_3^-)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{TDS})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值
最大值	73.19	77.21	17.76	122.65	73.52	311.80	166.20	538.00	7.76
最小值	3.71	1.79	0.62	2.13	0.08	3.10	1.57	51.27	5.46
均 值	27.8	26.55	6.93	34.01	22.24	87.05	44.92	254.86	6.59
标准差	17.21	19.22	4.52	26.29	19.31	67.64	41.54	135.57	0.60
变异系数/%	61.92	72.39	65.31	77.30	86.83	77.70	92.49	53.19	9.14

表 2 阴阳离子浓度百分比

%

指 标	阴离子				阳离子		
	$\gamma(\text{Cl}^-)$	$\gamma(\text{SO}_4^{2-})$	$\gamma(\text{HCO}_3^-)$	$\gamma(\text{NO}_3^-)$	$\gamma(\text{Na}^+)$	$\gamma(\text{Ca}^{2+})$	$\gamma(\text{Mg}^{2+})$
最大值	60.31	29.32	80.28	53.97	79.85	56.42	28.82
最小值	8.34	0.39	1.62	0.43	27.24	8.33	5.49
均 值	26.08	11.50	42.80	19.63	49.11	34.87	16.02

阴离子中, NO_3^- 在地下水中的质量浓度为 1.57 ~ 166.20 mg/L,均值为 44.92 mg/L,空间变异系数在所有离子中最大。其离子浓度百分比的均值,在阴离子中超越了 SO_4^{2-} ,成为地下水中的主要阴离子之一。

常规三大阴离子的质量浓度和离子浓度百分比的范围、均值的排列顺序均为 HCO_3^- 最大, SO_4^{2-} 最小,提示本区浅层地下水的起源与海水和淡水的相互混合有关,且各采样点混合程度不一。同时,本区浅层地下水中的 $\gamma(\text{Cl}^-)/\gamma(\text{Na}^+)$,均值为 0.52,中位数 0.48,大部分采样点 Na^+ 相对于 Cl^- 是过剩的。这表明地下水中曾发生程度较大的阳离子交换作用,并处于逐渐淡化过程中^[8]。这可以解释本区地下水中,即使部分地下水的水化学类型为氯化物型水(Cl^- 相对占优),但其 TDS 并不高,仍然为淡水的原因。该部分地下水可能源于海水或起源与海水有关的地层中的咸水,受淡水稀释淡化作用,其形成过程中的阳离子交换效应,导致阳离子以 Na^+ 占优而阴离子以 HCO_3^- 占优的现象^[9]。同时该现象也提示了本区地下水,在近期基本没有受到海水入侵,地下水总体上处于咸水的逐渐淡化过程中。因为受到海水入侵的地下水,沿着入侵路径在入侵早期表现为 TDS 总体不高, Cl^- 和 Ca^{2+} 同步升高,在后期则表现为高 TDS 下的 Na^+ 和 Cl^- 同步升高^[10]。地下水处于稀释淡化的状态有利于增加 NO_3^- 在阴离子中的比例。

传统的舒卡列夫分类法,阴离子不计入 NO_3^- ,用于解读天然条件下的地下水的化学演化过程是十分有效的。按此方法进行的水化学分类结果显示:福州地区浅层地下水中的主要水化学类型为重碳酸型、重碳酸-氯化物型和氯化物-重碳酸型水,上述 3 种阴离子类型的地下水样品数为 33 组,占样品总数

的 78.6%。区内地下水 TDS 大致呈现从山区至沿海递增的规律,浅层地下水水化学类型总体上反映了地下水原生沉积环境特征^[11]。

在舒卡列夫分类法的基础上,阴离子计入 NO_3^- ,并仍以离子浓度百分比 25% 为命名界限时,浅层地下水中 NO_3^- 的浓度百分比超过 25% 而参与水化学类型命名的采样点共有 12 个,占总数的 27.9%,在福州市区和各县市范围内均有分布。上述采样点一半数量的硝酸盐的离子浓度百分比在阴离子中排在首位,甚至其中 2 个水点的硝酸盐采样已超过 50%。因此,本区浅层地下水中, NO_3^- 的占比是不容忽视的,硝酸盐型水在地下水中已成为主要水化学类型之一。

3.2 硝酸盐型水的水化学特征

考查地下水中 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 与其他主要阴阳离子浓度的关系,可以发现 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 与 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 呈显著的正相关关系(图 2),相关系数为 0.73,显著性检验 $p < 0.01$ 。即 NO_3^- 在地下水中质量浓度越高,形成硝酸盐型水的机会越大。这可以很直观地解释为硝酸盐的输入为形成硝酸盐型地下水提供了物质基础。 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 与 $\rho(\text{TDS})$ 呈弱正相关关系,相关系数 0.18,但这种相关关系,究竟是指示了硝酸盐型地下水倾向于出现在高 TDS 的水中,还是由于硝酸盐的输入造成 TDS 进一步升高,还有待进一步研究。

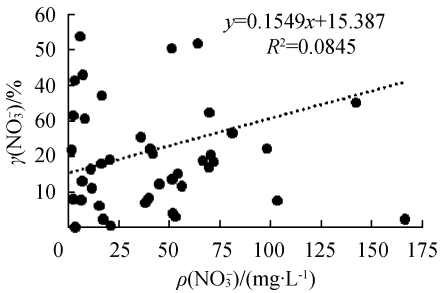


图 2 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 与 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 的关系

地下水中 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 与 $\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 呈现显著的负相关关系(图 3), 相关系数为 -0.80 , 显著性检验 $p \leq 0.01$ 。这种现象似乎提示了 NO_3^- 在某种程度上与 HCO_3^- 在地下水中产生“竞争关系”。 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 与 $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 呈负相关关系(相关系数 0.23) 而与 $\gamma(\text{Na}^+)$ 呈正相关关系(相关系数 0.23), 由于 Ca^{2+} 与 Na^+ 因阳离子交换作用, 与含水层介质存在吸附竞争^[12], 而 Na^+ 是保守离子, Mg^{2+} 和其他阳离子所占比重很小, 几乎不产生影响。因此, NO_3^- 在地下水中的离子浓度百分比与含水层中的水岩相互作用, 尤其是阳离子的交换效应相关。阳离子交换效应越弱, $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 升高的可能性越大。

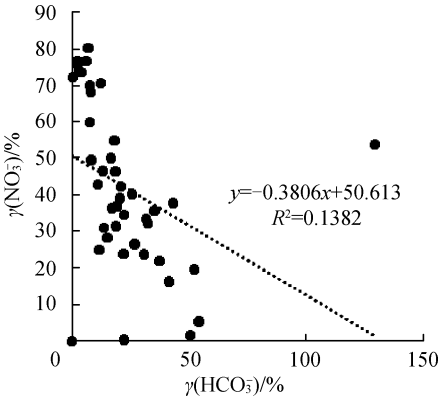


图 3 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 与 $\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 的关系

NO_3^- 在不产生还原方向的转化时, 也可视为保守离子, 因此上述所谓的“竞争关系”其实质是地下水在输入 NO_3^- 的同时, 引入了可以促使 HCO_3^- 消解的成分而造成的。可以看到, $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 与 pH 值呈负相关关系, 虽然相关性并不很强, 但其相关关系是显著的, 单因素方差分析的结果显示 p 值接近 0。对此现象的解释是: 地下水在输入 NO_3^- 的同时, 亦输入了 H^+ , 使地下水向酸性方向演化, 促进了 HCO_3^- 的水解, 从而提高了 NO_3^- 在地下水阴离子中的浓度百分比; 酸化使地下水向 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 升高的硝化方向转变提供了某种触发条件。

3.3 硝酸盐型水的形成机制

地下水化学类型的形成和演化是复杂的, 地下水的物质起源、含水层岩性和化学组成、漫长自然演化过程中的气候因素、近现代人类活动影响等都是地下水化学类型形成和演化的影响因素。自然演化下, 一般 NO_3^- 不是地下水中的主要阴离子。但近年来随着地下水硝酸盐污染趋势的加重, NO_3^- 在地下水阴离子中越来越成为突出成分。因此, 分析硝酸盐型地下水的形成机制, 需要从多方面入手。本文主要从地质背景因素、水环境条件变化和人类活动强度 3 个方面进行分析。

3.3.1 地质背景因素

采自不同地质成因、不同含水岩组岩性的地下水, 其硝酸盐型水出现的几率是不同的。区内最具有代表性的两类含水岩组: 一类为平原区第四系冲洪积层含水层组, 另一类为广布于基岩覆盖区山前和台地、坡麓地带的残坡积层含水层。采自上述两类含水层中的地下水样品为 37 组, 占总数的 88.10%。另有 5 组水样采自浅部基岩风化带裂隙水含水层。统计数据显示, 平原区第四系冲洪积层中地下水 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 范围为 $0.43\% \sim 54.97\%$, 中位数 13.58%, 水化学类型为硝酸盐型水的比例为 18.18%; 残坡积层含水层地下水 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 范围为 $2.99\% \sim 50.53\%$, 中位数 19.94%, 水化学类型为硝酸盐型水的比例为 38.46%; 基岩风化带裂隙水 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 范围为 $6.08\% \sim 18.71\%$, 中位数 7.99%, 未出现硝酸盐型水。一方面, 基岩风化带的地下水径流过程段交替速度快, 平原区冲洪积层的松散沉积物次之, 残坡积层的地下水径流过程最为缓慢, 易于为硝酸盐的累积提供条件; 另一方面, 不同含水层岩性及地质成因所造成的差异表明天然背景值对地下水的硝化机制也存在重要的影响。

3.3.2 水环境条件变化

来自福州市区范围内一个松散岩类孔隙水省级监测点 2011—2015 年的监测数据或许可以为探寻地下水的硝化过程提供认识。平水期、丰水期 2 期的监测数据均表明, 地下水整体上呈现逐渐酸化的趋势, 伴随着酸化的过程, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 及 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 都是逐渐上升的, 而 $\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 逐渐下降。地下水在时间序列上的硝化过程, 与空间上表现出的规律相同, 即地下水酸化导致 HCO_3^- 的水解, 使 $\gamma(\text{HCO}_3^-)$ 下降, 让位于其他阴离子, 更低的 pH 值使土壤介质对 NO_3^- 的吸附能力减弱^[13], 促使土壤介质表面吸附的 NO_3^- 迁移进地下水, 也是造成地下水硝酸盐浓度升高、水化学类型向着硝酸盐型水演化的重要原因之一。另一方面, 硝酸盐的输入使地下水中 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 上升, 并促使 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 增加。由图 4 可见, 福州市 2011—2015 年城市生活污水排放量与 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 的关系表明二者存在一致性。除 2012 年丰水期外, 其余时间段丰水期和平水期地下水中 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 均与生活污水排放量保持同步增长关系, 并呈现丰水期略高于平水期的现象。该现象表明: 丰水期降雨带来的地下水位升高和淋滤作用导致的硝酸盐的输入^[14]对硝酸盐型地下水的形成有重要影响。在上述的酸化和硝酸盐输入的共同作用下, 地下水最终形成硝酸盐型的水化学类型。

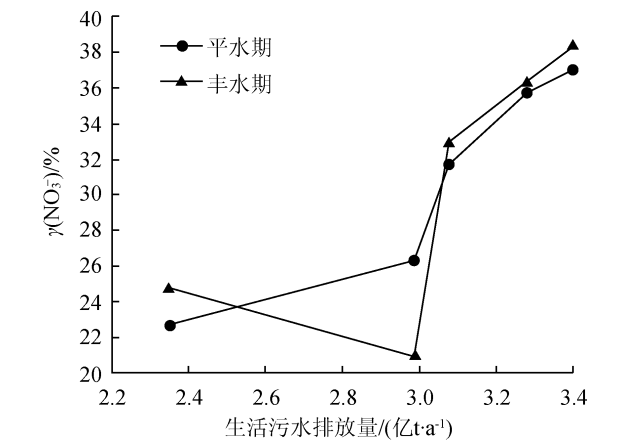


图4 福州市 2011—2015 年生活污水排放量与 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 的关系

由表 3 和表 4 可见,平水期地下水中 $\gamma(\text{SO}_4^{2-})$ 是随 pH 值的下降而下降的,丰水期则表现得较为紊乱,与 pH 值关系并不明显。与此同时,伴随着 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 始终随 pH 下降而升高。此外, Cl^- 作为地下水中的保守离子,浓度在 2011—2015 年间的变化是上下浮动的,且与 $\gamma(\text{Cl}^-)$ 变化并不完全同步,上述现象表明地下水虽然在不同年份经历了浓缩或稀释过程,但地下水中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度的增加来源于

物质的输入,而非自然条件下贫水年份的浓缩效应导致。

3.3.3 人类活动强度

人类活动对地下水硝酸盐浓度的影响往往可以根据土地利用类型进行分类^[14]。统计结果显示,来自人类活动强度最大的城市区范围内的地下水样品的 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 范围、中位数在各土地利用类型中是最高的(表 5)。推测与城市生活污水废物的排放强度高及化粪池和污水管道系统的渗漏有关^[15-16]。不同土地利用类型条件下,地下水中硝酸盐型水的比例也是不同的(表 6)。城市区范围内地下水中硝酸盐型水的比例达到了 41.67%,农业区则以 33.33% 的比例排在第二位。相比之下,地下水 pH 值对硝酸盐型水比例的影响要弱于人类活动的影响(表 7),并非地下水 pH 值越低硝酸盐型水比例越高,但农业区地表裸露程度最高,地下水的酸化趋势也是最为明显的,这可以解释农业区地下水虽然整体 NO_3^- 浓度相对较低,但在硝酸盐输入和地下水酸化两种作用的共同驱动下,地下水的硝化程度超越农村集中居住用地和工业用地,而排在人类活动强度最大的城市区之后。

表 3 2011—2015 平水期地下水化学指标变化

年份	pH 值	$\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\%$	$\gamma(\text{HCO}_3^-)/\%$	$\gamma(\text{NO}_3^-)/\%$	$\gamma(\text{Cl}^-)/\%$	$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_3^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
2011	8.11	2.64	54.44	22.66	23.40	17.51	33.30
2012	7.39	2.13	48.79	26.37	23.62	19.73	31.96
2013	6.93	1.58	48.52	31.72	17.40	14.13	42.34
2014	6.20	1.19	43.92	35.70	17.65	13.31	51.89
2015	6.30	1.17	42.74	37.06	19.35	15.73	54.11

表 4 2011—2015 丰水期地下水化学指标变化

年份	pH 值	$\gamma(\text{SO}_4^{2-})/\%$	$\gamma(\text{HCO}_3^-)/\%$	$\gamma(\text{NO}_3^-)/\%$	$\gamma(\text{Cl}^-)/\%$	$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_3^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
2011	6.89	0.97	50.84	24.78	23.40	17.51	32.84
2012	7.10	3.49	51.93	20.95	23.62	19.73	31.00
2013	7.19	1.56	48.10	32.94	17.40	14.13	47.38
2014	6.29	1.34	44.74	36.26	17.65	13.31	48.43
2015	6.15	1.37	40.86	38.42	19.35	15.73	55.34

表 5 不同土地利用类型地下水中 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 统计值

土地利用类型	$\rho(\text{NO}_3^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				标准差	变异系数/%
	最小值	最大值	均值	中位数		
城 市	1.57	166.20	65.65	61.17	48.33	73.62
农村集中居住区	2.22	98.08	35.70	20.60	33.82	94.74
农业区	2.25	154.60	35.28	16.23	40.50	114.80
工业区	7.97	103.31	40.58	41.49	33.52	82.60

表 6 不同土地利用类型地下水中 $\gamma(\text{NO}_3^-)$ 统计值及硝酸盐型水比例

土地利用类型	$\gamma(\text{NO}_3^-)$ 最小值/%	$\gamma(\text{NO}_3^-)$ 最大值/%	$\gamma(\text{NO}_3^-)$ 均值/%	$\gamma(\text{NO}_3^-)$ 中位数/%	$\gamma(\text{NO}_3^-)$ 标准差	$\gamma(\text{NO}_3^-)$ 变异系数/%	硝酸盐型水 比例/%
城 市	0.43	53.97	22.95	20.64	0.15	66.11	41.67
农村集中居住区	2.32	50.53	17.19	16.15	0.15	89.10	12.50
农业区	2.27	43.10	19.40	15.13	0.14	71.84	33.33
工业区	7.70	30.83	17.23	16.92	0.08	44.28	14.29

表 7 不同土地利用类型地下水 pH 值

土地利用类型	最小值	最大值	均值	中位数
城 市	5.47	7.76	6.80	6.81
农村集中居住区	5.66	7.43	6.64	6.62
农业区	5.46	7.43	6.38	6.25
工业区	5.80	7.40	6.65	7.07

4 结 论

a. 福州市浅层地下水中,地下水化学类型为硝酸盐型的采样点所占比例为 27.9%,地下水硝化趋势是明显的。

b. 硝酸盐的输入为地下水的硝化提供了物质来源,地下水的酸化促进了硝化程度的加深。地下水的硝化是在硝酸盐污染和地下水酸化共同作用下发生的。

c. 人类活动对地下水的硝化作用的影响是显著的,其影响程度超过了地下水酸化作用,因此可以认为地下水硝化的最重要控制性因素是地下水的硝酸盐污染程度。

致谢:感谢福建省地质环境监测中心的邱海源、赵汝荣、白振炎、陈琦,以及为对本次调查工作作出贡献的其他同仁。

参考文献:

[1] 何珊,张永祥,唐超群,等. 零价铁去除地下水硝酸盐的影响因素[J]. 水资源保护, 2013, 29(6): 70-74. (HE Shan, ZHANG Yongxiang, TANG Chaoqun, et al. Factors in using zero-valent iron to remove nitrate in groundwater[J]. Water Resources Protection, 2013, 29(6): 70-74. (in Chinese))

[2] HELMUT K. Groundwater updates [M]. Hong Kong: Best Set Typesetter Ltd., 2000.

[3] 张光弟,张绮玲,葛晓立,等. 河北省南部食管癌与地质生态环境[J]. 中国地质, 1998(2): 36-41. (ZHANG Guangdi, ZHANG Yiling, GE Xiaoli, et al. Esophageal cancer of southern Hebei Province and geologic ecological environment [J]. Chinese Geology, 1998(2): 36-41. (in Chinese))

[4] 蔡鹤生,刘存富,周爱国. 饮用水 NO_3^- 污染与食管癌发病率及死亡率相关性探讨:以河南省林州安阳地区为例[J]. 地质科技情报, 2002, 21(2): 91-94. (CAI Hesheng,

LIU Cunfu, ZHOU Aiguo. Study of correlation for the NO_3^- contamination of drinking water and for the rate of disease and death of esophagus cancer of Linzhou and Anyang in Henan Province [J]. Geological Science and Technology Information, 2002, 21(2): 91-94. (in Chinese))

[5] 文冬光,林良俊,孙继朝,等. 中国东部主要平原地下水质量与污染评价[J]. 地球科学, 2012, 37(2): 220-228. (WEN Dongguang, LIN Liangjun, SUN Jichao, et al. Groundwater quality and contamination assessment in the main plains of eastern China [J]. Earth Science Journal of China University of Geosciences, 2012, 37(2): 220-228. (in Chinese))

[6] ZHAI Y Z, ZHAO X B, TENG Y G, et al. Groundwater nitrate pollution and human health risk assessment by using HHRA model in an agricultural area, NE China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 137: 130-142.

[7] 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 Xun, ZHU Chunfang. 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. (in Chinese))

[8] 刘立才,陈鸿汉,杨仪,等. 苏锡常地区浅层地下水 rNa/rCl 特征及其成因初探[J]. 中国地质, 2000, 35(1): 117-122. (LIU Licai, CHEN Honghan, YANG Yi, et al. Characteristics and genesis of rNa/rCl in shallow groundwater in the Suzhou-Wuxi-Changzhou region [J]. Geology in China, 2000, 35(1): 117-122. (in Chinese))

[9] 杨丽芝,林尚华,佟照辉,等. 华北平原中部重碳酸钠型水的成因探讨[J]. 水资源与水工程学报, 2013, 24(6): 34-37. (YANG Lizhi, LIN Shanghua, TONG Zhaohui, et al. Discussion about the causation of sodium bicarbonate type water come into being in the midland of Huabei Plain [J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2013, 24(6): 34-37. (in Chinese))

[10] 薛禹群,吴吉春,谢春红,等. 莱州湾沿岸海水入侵与咸水入侵研究[J]. 科学通报, 1997, 42(22): 2360-2368. (XUE Yuqun, WU Jichun, XIE Chunhong, et al. Seawater intrusion and saltwater intrusion in Laizhou Bay[J]. Chinese Science Bulletin, 1997, 42(22): 2360-2368. (in Chinese))

(下转第 46 页)

- Soil and Water Conservation, 2011, 25 (3): 49-53. (in Chinese))
- [13] ALBERT J M. Hydraulic Analysis and double mass curves of the middle rio grande from Cochiti to San Marcial, New Mexico [D]. Fort Collins: Colorado State University, 2004.
- [14] 赵玉, 穆兴民, 何毅, 等. 1950—2011 年黄河干流水沙关系变化研究[J]. 泥沙研究, 2014(4): 32-38. (ZHAO Yu, MU Xingmin, HE Yi, et al. Relationship between runoff and sediment discharge in the main channel of Yellow River from 1950 to 2011 [J]. Journal of Sediment Research, 2014(4): 32-38. (in Chinese))
- [15] 穆兴民, 张秀勤, 高鹏, 等. 双累积曲线方法理论及在水文气象领域应用中应注意的问题[J]. 水文, 2010, 30(4): 47-51. (MU Xingmin, ZHANG Xiuqin, GAO Peng, et al. Theory of double mass curves and its applications in hydrology and meteorology [J]. Journal of China Hydrology, 2010, 30(4): 47-51. (in Chinese))
- [16] 许全喜, 石国钰, 陈泽方. 长江上游近期水沙变化特点及其趋势分析[J]. 水科学进展, 2004, 15(4): 420-426. (XU Quanxi, SHI Guoyu, CHEN Zefang. Analysis of recent changing characteristics and tendency runoff and sediment transport in the upper reach of Yangtze River [J]. Advances in Water Science, 2004, 15(4): 420-426. (in Chinese))
- [17] 戴会超, 王玲玲, 蒋定国. 三峡水库蓄水前后长江上游近期水沙变化趋势[J]. 水利学报, 2007(增刊1): 226-231. (DAI Huichao, WANG Lingling, JIANG Dingguo. Near term water flow and silt concentration variation trend of Yangtze River before and after impounding of Three Gorges Reservoir [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2007(Sup1): 226-231. (in Chinese))
- [18] 杜俊, 师长兴, 张守红, 等. 人类活动对长江上游近期输沙变化的影响[J]. 地理科学进展, 2010, 29(1): 15-22. (DU Jun, SHI Changxing, ZHANG Shouhong, et al. Impact of human activities on recent changes in sediment discharge of the Upper Yangtze River [J]. Progress in Geography, 2010, 29(1): 15-22. (in Chinese))
- [19] 许炯心. 长江上游干支流近期水沙变化及其与水库修建的关系[J]. 山地学报, 2009, 27(4): 385-393. (XU Jiongxin. Recent variations in water and sediment in relation with reservoir construction in the Upper Changjiang River Basin [J]. Journal of Mountain Science, 2009, 27(4): 385-393. (in Chinese))
- [20] 王延贵, 胡春宏, 刘茜, 等. 长江上游水沙特性变化与人类活动的影响[J]. 泥沙研究, 2016(1): 1-8. (WANG Yangui, HU Chunhong, LIU Xi, et al. Study on variations of runoff and sediment load in the Upper Yangtze River and main Influence factors [J]. Journal of Sediment Research, 2016(1): 1-8. (in Chinese))
- [21] 陈进, 黄薇. 梯级水库对长江水沙过程影响初探[J]. 长江流域资源与环境, 2005, 14(6): 786-791. (CHEN Jin, HUANG Wei. Preliminary study on the change of water flow and sediment process in the Changjiang River [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2005, 14(6): 786-791. (in Chinese))
- (收稿日期: 2016-11-26 编辑: 徐娟)

(上接第 31 页)

- [11] 陈占民, 江振杨, 卓镇南, 等. 福安幅 G-50-12 三沙幅 G-51-7 福州幅 G-50-18 浮鹰岛幅 G-51-13 1/20 万区域水文地质普查报告[R]. 福州: 福建省水文工程地质队, 1977.
- [12] 李绪谦, 谢雪, 李红艳, 等. pH 值对弱透水层中硝酸盐迁移转化的影响[J]. 水资源保护, 2011, 27(1): 67-72. (LI Xuqian, XIE Xue, LI Hongyan, et al. pH impact on nitrate migration and transformation in the aquitard [J]. Water Resources Protection, 2011, 27(1): 67-72. (in Chinese))
- [13] 刁美娜, 温小虎, 张志东, 等. 莱州湾东岸地下水硝酸盐空间变异特征研究[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(3): 137-141. (DIAO Meina, WEN Xiaohu, ZHANG Zhidong, et al. On the spatial nitrate concentration variations in the groundwater of the eastern coast of Laizhou Bay [J]. Journal of Safety and Environment, 2012, 12(3): 137-141. (in Chinese))
- [14] 屈忠义, 林雪松, 冯兆忠, 等. 内蒙古河套灌区解放闸灌域地下水水质与硝态氮时空变化研究[J]. 水利水电科技进展, 2010, 30(2): 40-44. (QU Zhongyi, LIN Xuesong, FENG Zhaozhong, et al. Temporal and spatial changes of farmland nitrate nitrogen and groundwater quality in Jiefangzha irrigation area of Hetao irrigation district of Inner Mongolia Autonomous Region [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2010, 30(2): 40-44. (in Chinese))
- [15] WAKIDA F T, LERNER D N. Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. [J]. Water Research, 2005, 39(1): 3-16.
- [16] 赵新锋, 陈法锦, 陈建耀, 等. 城市地下水硝酸盐污染及其成因分析: 以珠海香洲区为例[J]. 水文地质工程地质, 2008, 35(3): 87-92. (ZHAO Xinfeng, CHEN Fajin, CHEN Jianyao, et al. Using nitrogen isotope to identify the sources of Nitrate contamination in urban groundwater: a case study in Zhuhai City [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2008, 35(3): 87-92. (in Chinese))
- (收稿日期: 2017-04-15 编辑: 王芳)