

南通市深层地下水氨氮的影响因素研究

陈秀梅

(江苏省南通环境监测中心,江苏 南通 226006)

摘要:运用相关性分析、因子分析及多元线性回归模型对南通市2020—2021年15个监测井第Ⅲ承压层地下水的监测数据进行分析,研究深层地下水氨氮的主要影响因素。结果表明,氨氮的主要来源是地下水沉积物中有机质的矿化及一部分工业开采引入的氮污染,地下水的还原性环境是氨氮赋存的主要成因;地下水As、Fe及总硬度含量的同时增加也能反映氨氮含量的提高;硝态氮(NO_3^- -N)与 NH_3 -N在深层地下水巾是竞争关系,当地下水环境处于还原性时,更易于 NH_3 -N的富集。降低深层地下水氨氮的主要方法是减少有机污染物输入及还原性废水的入渗。

关键词:氨氮;多元线性回归;影响因素;地下水;南通市

中图分类号:X523

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2023)04-0072-04

Study on Influencing Factors of Ammonia Nitrogen in Deep Groundwater in Nantong

CHEM Xiu-mei

(Nantong Environmental Monitoring Center of Jiangsu Province, Nantong, Jiangsu 226006, China)

Abstract: Correlation analysis, factor analysis and multiple linear regression model were used to analyze the monitoring data of the third confined water in 15 groundwater monitoring wells in Nantong from 2020 to 2021, the main influencing factors of ammonia nitrogen in deep groundwater were studied. The results showed that the main sources of ammonia nitrogen was the mineralization of organic matter in groundwater deposit and nitrogen pollution introduced by industrial exploitation. The reducing environment of groundwater was the main cause of the existence of ammonia nitrogen. The simultaneous increase of arsenic, iron and total hardness contents in groundwater could also reflect the increase of ammonium nitrogen content. There was a competitive relationship between NO_3^- -N and NH_3 -N in deep groundwater. NH_3 -N was more likely to accumulate when the groundwater was in a reducing environment. The main methods to reduce ammonia nitrogen in deep groundwater were to reduce the input of organic pollutants and the infiltration of reducing wastewater.

Key words: Ammonium nitrogen; Multiple linear regression; Influencing factor; Groundwater; Nantong

经济的发展大幅提高了我国工业化水平,同时也加大了对水资源的需求,因而地下水超采引发的地质环境问题日益凸显。此外,农业及养殖业等也是地下水污染的主要来源。1999—2004年中国环境公报数据表明, NH_3 -N已经成为我国大多数城市地下水的主要污染物之一^[1-2]。 NH_3 -N的污染主要来源于两个方面:一是人为来源,即由人类活动例如施用化肥和排放污水造成的点状或线状 NH_3 -N污染;二是天然来源,即天然地质过程氮矿化导致的地下水 NH_3 -N富集。研究表明,天然条

件下地下水中的 NH_3 -N含量较低,在工农业及城镇化的发展进程中,地下水中的 NH_3 -N含量会显著提高^[3]。南通市地下水开采已有近80年的历史,主要用途为生活、工业及养殖用水。目前南通地区为保护深层地下水资源实施区域供水,控制开

收稿日期:2022-05-26;修订日期:2023-06-26

基金项目:南通市科技基金“基于空间异质性模型的南通市土壤重金属溯源及污染源解析”资助项目(JC2021167)

作者简介:陈秀梅(1982—),女,江苏南通人,高级工程师,硕士,主要从事环境监测工作。

采深层地下水^[4]。今对南通市深层地下水即第Ⅲ承压层地下水进行研究,运用相关性分析、因子分析及多元线性回归对选取的工农业及生活源常见污染物指标进行建模,研究深层地下水中 NH₃-N 的主要影响因素,以期为南通市地下水的污染防控工作提供数据支持。

1 实证数据与评价体系构建

1.1 研究区及研究目标概况

研究区位于中国东部沿江沿海区域,地下水主要为松散岩类孔隙水,赋存于第四系和新近系中,具有分布广、层次多、水量丰富、水质复杂等基本特征。辖区内利用的地下水来自潜层、第Ⅰ承压层及第Ⅲ承压层含水层,其中潜水和第Ⅰ承压水属于浅

层地下水,第Ⅲ承压水属于深层地下水。第Ⅲ承压含水层组由早更新世长江古河道沉积砂层组成,顶板埋深 180 m~240 m,厚度多在 30 m 以上,由于富水性良好、水质较优异,是南通市集中开采的淡水含水组。“十三五”以来,为切实保护好深层地下水资源,南通市控制开采深层地下水,同时加大了对辖区内第Ⅲ承压层地下水的监测工作。

1.2 样品采集及理化指标测定

按照《地下水环境监测技术规范》(HJ 164—2020)于 2020—2021 年对南通市 20 个地下水监测井(15 个深层井、5 个浅层井)进行每年 2 次的监测,参照《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017),选取工农业及生活源常见污染物指标,测定方法具体见表 1。

表 1 监测指标及测定方法
Table 1 Monitoring indicators and test methods

一般化学指标				分析方法	
氢离子	H ⁺	《水质 pH 值的测定 电极法》(HJ 1147—2020)			
总硬度(以碳酸钙计算)	TH	《水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法》(GB 7477—87)			
总铁、总钠、总铝	Fe、Na、Al	《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 776—2015)			
总锰、总铜、总锌、总铅	Mn、Cu、Zn、Pb	《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)			
NH ₃ -N	NH ₄ ⁺	《水质 可溶性阳离子(Li ⁺ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺)的测定 离子色谱法》(HJ 812—2016)			
硫酸盐、NO ₃ ⁻ -N、NO ₂ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 、NO ₂ ⁻	《水质 无机阴离子(F ⁻ 、Cl ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、Br ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 84—2016)			
总砷	As	《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》(HJ 694—2014)			
高锰酸盐指数	I _{Mn}	《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892—89)			
氯化物	Cl ⁻	《水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法》(GB 11896—89)			
溶解性固体	TDS	《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》(GB/T 5750.4—2006)			

1.3 分析方法

运用 SPSS 26 对南通市 2020—2021 年 15 个第Ⅲ承压层监测井的地下水数据进行处理。通过相关性分析及因子分析筛选与 NH₃-N 显著性相关的指标,并提取浓缩信息,采用线性回归模型研究深层地下水中 NH₃-N 的影响因素及影响程度,同时通过与浅层地下水的相关性分析等数据进行比对,进一步分析污染来源,以 $p < 0.05$ 为统计学差异显著。

2 结果与讨论

2.1 筛选指标与提取浓缩信息

运用皮尔逊相关性分析研究上述指标与 NH₃-N 之间的相关性,选用具有显著性相关的指标作后续研究。结果表明,与 NH₃-N 呈现显著性相关的指标有 8 个($p < 0.05$): TH、Cl⁻、I_{Mn}、NO₃⁻、Fe、As、

TDS、Na。其中,与 NH₃-N 显著性正相关的为 TH、Cl⁻、I_{Mn}、Fe、As、TDS、Na,呈现显著性负相关的为 NO₃⁻。

对 TH、Cl⁻、I_{Mn}、TDS、Fe、As、Na、NO₃⁻ 进行因子分析,并通过因子分析消除共线性问题。首先对指标进行 KMO 检验与 Bartlett's 检验, KMO 值(0.715) > 0.6 , Bartlett's 球形检验 $p = 0.000$, $p < 0.05$,表明该数据适合进行因子分析。采用主成分分析法提取公因子,抽取特征值 > 1 的因子,用最大方差旋转法进行旋转,结果见表 2。由表 2 可知,累积方差解释率达到 71.624%,3 个公因子的方差解释率分别为 35.070%、22.533%、14.021%,信息提取量分布较为均匀,表明该因子分析结果良好。

选取因子载荷系数值 > 0.4 的指标来匹配公因子,结果见表 3。由表 3 可知,Na、Cl⁻、I_{Mn}、TDS 具有同源性,属于公因子 1(PC₁),As、TH、Fe 具有

同源性,属于公因子2(PC_2), NO_3^- -N属于公因子3(PC_3),根据成分得分系数矩阵计算得到3个公因子 PC_1 — PC_3 。

2.2 线性回归模型

以提取的3个公因子作为自变量, NH_3 -N含量为因变量,建立线性回归模型。结果表明,模型公式为: NH_3 -N = 0.479 + 0.135 × PC_1 + 0.138 × PC_2 - 0.086 × PC_3 ,模型通过F检验($p < 0.05$), R^2 为0.514,说明该模型可以解释地下水中 NH_3 -N 51.4%的变化原因。对自变量进行分析,其中 PC_1 、 PC_2 对 NH_3 -N含量产生显著的正向影响,而 PC_3 对 NH_3 -N产生显著的负向影响。根据标准化系数绝对值的比较,3个公因子对 NH_3 -N含量变化的影响程度由大到小依次为 PC_2 > PC_1 > PC_3 。

2.3 NH_3 -N赋存的环境特征及来源分析

PC_1 与 NH_3 -N浓度呈现正相关,回归系数为0.135,意味着每增加10%的 PC_1 将带来1.35%的 NH_3 -N浓度的提高。属于 PC_1 的监测指标是Na、 Cl^- 、TDS、 I_{Mn} ,对深层井及浅层井中的 PC_1 4项指标作相关性分析。结果表明,深层井的地下水中 Cl^- 与Na、TDS之间是显著强正相关,相关系数为

表2 公因子提取的总方差解释

Table 2 Total variance explanation of common factor extraction

组件	初始特征值			旋转载荷平方和		
	总计	方差百分比%	累积/%	总计	方差百分比%	累积/%
1	3.281	41.014	41.014	2.806	35.070	35.070
2	1.422	17.769	58.783	1.803	22.533	57.603
3	1.027	12.841	71.624	1.122	14.021	71.624
4	0.714	8.921	80.545			
5	0.583	7.285	87.830			
6	0.437	5.464	93.294			
7	0.316	3.947	97.241			
8	0.221	2.759	100.000			

表3 因子分析结果

Table 3 Results of factor analysis

监测指标	旋转后的成分矩阵 ^①			成分得分系数矩阵		
	PC_1	PC_2	PC_3	PC_1	PC_2	PC_3
Cl^-	0.812			0.285	0.065	0.095
I_{Mn}	0.814			0.340	-0.143	0.091
Na	0.789	-0.430	0.303	-0.252	-0.339	
TDS	0.718			0.230	0.138	0.075
TH	0.736			-0.019	0.420	0.029
As	0.734			-0.223	0.476	-0.158
Fe	0.480	0.650		0.107	0.343	0.196
NO_3^- -N			0.937	0.085	-0.008	0.861

①旋转在6次迭代后已收敛。

0.566、0.664,而易受人类活动影响的浅层井中, Cl^- 与Na不显著相关($p > 0.05$), Cl^- 与TDS相关系数为0.555,相关性比深层井要小。说明人类影响越小,地下水中 Cl^- 与Na及TDS的相关性越大,这是历史上海咸水入侵的一个表征^[5-6]。此外,钠氯系数均值为1.868 9(海水或降水中钠氯系数一般为0.86),说明存在含钠岩石矿物分化溶解^[7]。故南通地区第Ⅲ承压水化学组分受到岩石风化溶滤作用和古咸水入侵的影响较大。

I_{Mn} 的提高会带来 NH_3 -N的富集。 I_{Mn} 通常表征氧化还原环境, I_{Mn} 越高,说明地下水还原性越强。南通地处长江三角洲平原区,地下水赋存于第四系和新近系中,淤泥质沉积地层富含含氮有机质,当地下水环境还原性越强时,含氮有机质越易分解生成 NH_3 -N进入含水层^[8],从而提高了 NH_3 -N的含量。另外,深层地下水 I_{Mn} 与Na、 Cl^- 、TDS的相关系数在0.413~0.637之间,而浅层地下水相关系数在0.743~0.787之间,说明人类活动影响越大, I_{Mn} 与这些指标之间相关性越大,原因是人类活动的产物富含Na、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 I_{Mn} 等污染物质^[9]。故深层地下水的开采过程也可能受到一定的人类活动影响,从而带来一部分含氮污染物。因此,长江三角洲富含有机质的淤泥层及地下水开采过程中的氮污染是深层井中 NH_3 -N赋存的来源之一,而地下水的还原环境则是 NH_3 -N赋存的有利条件。

2.4 NH_3 -N的共存离子和竞争性指标

PC_2 与 NH_3 -N浓度呈现正相关,回归系数为0.138,意味着每增加10%的 PC_2 将带来1.38%的 NH_3 -N浓度的提高。属于 PC_2 的指标是TH、As、Fe。As、Fe含量与 NH_3 -N之间有显著的正相关关系,已有的研究表明,还原环境下含氮有机质更易矿化释放出大量的 NH_3 -N,此时地层中的含铁矿物沉积,在有机污染及微生物降解作用下,还原为低价态Fe的同时释放吸附态的As。长江三角洲地区深层地下水更可能处于封闭-半封闭状态的还原环境^[10],在微生物和有机质矿化作用下释放出 NH_3 -N,同时能够促进吸附了As的铁氧化物的还原性溶解并释放出As,形成As及Fe的富集^[11]。TH与 NH_3 -N之间有显著的正相关关系,原因是 NH_3 -N在渗经富含钙镁胶体的土层时可发生阳离子交换反应,使TH上升^[12]。因此,TH、As、Fe含量的同时提高可以作为还原环境及 NH_3 -N

含量提高的指示剂,含量越高,可以推断含氮有机质矿化程度越大,从而说明地下水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 越高。

PC_3 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度呈现负相关,回归系数为 -0.086,意味着每增加 10% 的 PC_3 ,将带来 0.86% 的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度降低。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 属于 PC_3 , $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 属于氮污染的两种不同形态,研究区地下水三氮含量排序为 $\text{NH}_3\text{-N} > \text{NO}_3^-\text{-N} > \text{NO}_2^-\text{-N}$ 。含氮有机物在氧化环境下发生硝化反应,最终产物是硝酸盐,还原环境下发生反硝化作用,最终产物是 $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 则是属于硝化反应及反硝化反应的中间产物,存在时间有限,故地下水含量非常低。深层地下水处于封闭-半封闭状态的还原环境,含氮有机质更易于矿化生成 $\text{NH}_3\text{-N}$,而不是 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。

研究表明,全世界含水层中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度的增加都与人类活动有关, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 是研究人为污染来源的最佳指标之一^[13],一般水体中 NO_3^- 浓度值的变化可以反映水体受工业和农业活动的影响程度。而 Cl^- 结构稳定,不会发生价态和质量的变化,也不会因为吸附等作用滞留土壤,故 Cl^- 与 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值的关系可判别研究区水体污染来源。当地下水 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值较低而 Cl^- 含量较高时,地下水偏向可能受到工业污染;当地下水 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值较高时,地下水偏向农业面源污染^[14-15]。对研究区域深层井中地下水测定结果表明, $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值均在 0.05 以下,说明鲜少受到农业面源污染, Cl^- 含量分布差异较大,变异系数为 0.83,属于中等离散程度,说明受到了一定的人类活动影响,较大可能是工业开采所引入的污染。

3 结语

通过模型构建,对南通市深层地下水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响因素进行深入探讨。结果表明,深层地下水的化学组分主要受到岩石风化、分解、溶滤作用和古咸水入侵的影响, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的主要来源是沉积环境中含氮有机质的矿化及一部分工业开采引入的氮污染,地下水中的还原环境是 $\text{NH}_3\text{-N}$ 稳定赋存的保证。在封闭-半封闭状态的还原环境下,As、Fe 及 TH 是 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的共存离子,这 3 种物质含量的升高也可以说明地下水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的富集。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 互为竞争关系,当地下水环境为还原性

时,有机质矿化更易生成 $\text{NH}_3\text{-N}$ 而不是 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。降低地下水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$,最主要的是降低含氮有机质含量,尤其是地下水开采环节中有机物的引入。地下水环境的还原性除了自然因素,也可能受到工农业废水及生活污水的影响,故地下水使用过程中防止废水的泄漏入渗也是需要关注的方面。该研究监测的化学指标有限,为得到更为体系、更为精准的研究成果,需要更多的参数研究地下水化学类型、主要监测指标的空间分布特征等。污染源数据及地下水水文数据等也应收集并纳入模型作更为深入的分析,这也是未来研究的方向。

[参考文献]

- [1] 沈帅.河岸渗滤过程对地下水氨氮的调控机制[D].北京:中国地质大学,2021.
- [2] 陆华,陆徐荣,杨磊,等.淮河流域江苏平原区浅层地下水污染分析[J].环境监测管理与技术,2014,26(5):19-23.
- [3] 吕晓立,刘景涛,韩占涛,等.快速城镇化进程中珠江三角洲高铵地下水赋存环境及驱动因素[J].中国地质,2021,48(6):1770-1780.
- [4] 陈亚楠,朱国仙,倪江河.南通城区浅层地下水水化学特征与水质评价分析[J].地下水,2021,43(4):29-31.
- [5] 刘景涛.珠江三角洲地区地下水化学演化机制及水质监测网络优化研究[D].西安:西北大学,2020.
- [6] 李奇翎.成都平原典型农区地下水三氮污染及源解析研究[D].成都:西南交通大学,2020.
- [7] 李雪菲.某沿海城市地下水水质时空分布特征及成因研究[D].青岛:青岛理工大学,2021.
- [8] 王莉元.地下水典型污染物时空分异特征及水质评价研究[D].青岛:青岛理工大学,2018.
- [9] 李琦.江西某工业园周边地区地下水污染特征及污染源解析[D].北京:中国地质大学(北京),2014.
- [10] 杨程,刘德晔,常青.南通地区地下水砷的形态分布特征研究[J].环境监测管理与技术,2014,26(6):26-29.
- [11] 李谨丞,曹文庚,潘登,等.黄河冲积扇平原浅层地下水氮循环对砷迁移富集的影响[J].岩矿测试,2022,41(1):120-132.
- [12] 张会杰.典型离子对地下水总硬度变化影响研究[D].阜新:辽宁工程技术大学,2014.
- [13] PARK S C, YUN S T. Regional hydrochemical study on salinization of coastal aquifers, western coastal area of South Korea[J]. Journal of Hydrology, 2005, 313: 182-194.
- [14] 黄艳雯,杜尧,徐宇,等.洞庭湖平原西部地区浅层承压水中铵氮的来源与富集机理[J].地质科技通报,2020,39(6):165-174.
- [15] 刘丛强.生物地球化学过程与地表物质循环:西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M].北京:科学出版社,2007:366-367.

本栏目编辑 姚朝英 吴珊