

我国西南某区域地下水污染评价及其污染源解析

张凯¹, 郑新辉¹, 李晓楠¹, 李静华², 吉雨宁¹, 高昊¹

(1.中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083;2.河南师范大学环境学院,河南 新乡 453007)

摘要:分析了广西某乡镇潜水层地下水的 27 种基本水质因子和石油类物质,结合地下水Ⅲ类标准和当地地下水背景值,利用污染指数法评价当地地下水的污染状况,筛选出特征污染因子,同时,将相关性分析/聚类分析与地统计学相结合,对特征污染因子的空间分布及来源进行了详细分析.研究表明:除大肠杆菌外,该区域地下水的的水质因子平均值均低于Ⅲ类标准,硫酸盐和氯化物的均值分别为背景值的 85.87%和 83.33%,但是最大值分别为背景值的 1.30 倍和 1.85 倍,而大肠杆菌均值分别为Ⅲ类标准和背景值的 1.77 倍和 4.42 倍,因此,将硫酸盐、氯化物和总大肠菌群作为该区域的重点防控水质因子;区域内硫酸盐和氯化物的含量呈现显著性相关且聚为一类,大肠杆菌与其他水质因子相关性极弱且单独聚为一类;水质因子分布空间各异,硫酸盐与氯化物的高值区主要集中于该区域的东南部,污染源为自然因素与工业园污水排放相叠加,总大肠菌群的高值区主要集中于西部,污染源为乡村农业及养殖污染.通过区域地下水污染状况的解析,为地下水污染防治提供理论指导.

关键词:地下水;污染评价;污染源解析

中图分类号:X523

文献标志码:A

人类活动产生的废水通过扩散、下渗等方式进入地下水环境,且大量用水会改变地下水的动力条件,加速污染物进入地下水环境的速度^[1].研究表明,饮用受污染地下水的人群,肠胃、肝脏等疾病的发病率明显增高^[2].2017 年发布的《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017),除了在细则方面进行了修改以外,还新增了 54 项水质指标(由 39 项增加至 93 项),国家对地下水的重视程度可见一斑.因此,明晰地下水污染情况,对特征污染因子的空间分布及来源进行分析是一项必要的工作.

近年来,地下水水质的评价和污染物的源解析是地下水研究的热点之一.地下水的质量评价方法多种多样.其中,多元统计分析可辨识水质因子相关性强弱并将其进行分类,已被广泛运用到地下水污染来源的识别^[3-4].另外,地统计学与 GIS(地理信息系统)技术结合,可以模拟地下水中水质因子的空间结构和变异,对其空间分布进行可视化表达.张恒星^[5]使用指示克里格对呼和浩特盆地浅层地下水进行空间模拟,获得了该区域地下水砷超标的概率及其分布.邓康婕等^[6]将趋势分析和地统计学相结合,对泾惠渠灌区地下水位的时空变异性进行了研究,得到整个区域的变化趋势.刘思园等^[7]通过克里格插值法对阜阳颍东浅层地下水的水化学特征进行空间插值,得到了各区域地下水的水化学空间分布图.其他学者^[8]也采用了此类方法,分别对地下水的水质、特征因子、水化学分布等进行了空间分布差值模拟.然而,地下水中的污染物来源复杂,且埋藏较深,无法像地表水和土壤一样可以选择较多的布点,单一地使用多元统计分析或者地统计学可能会导致评价结果片面化.因此,将多元统计分析与地统计分析相结合,将有助于翔实而准确地评价和研究地下水水质因子来源及其空间分布特征.

本研究以我国广西某乡镇潜水层地下水为研究对象,利用地下水Ⅲ类标准和当地地下水背景值为评价标准对各水质因子进行综合评价,筛选出特征污染因子,构建相关性分析和聚类分析,并结合 ARCGIS10.0 中

收稿日期:2019-10-26;**修回日期:**2019-12-17.

基金项目:越崎青年学者(2019QN08);中国国家重点研发计划基金(2018YFC0406404);国家能源集团 2030 先导项目(GJNY2030XDXM-19-03.2);贵州省科学技术厅—毕节市科学技术局—贵州工程应用技术学院科学技术联合基金项目(黔科合 LH 字[2015]7584 号).

作者简介(通信作者):张凯(1984—),男,辽宁朝阳人,中国矿业大学(北京)副教授,主要从事污染土壤监测与评价、地下水污染评估与防治、矿山生态环境评价与修复等领域的教学与研究工作,E-mail:zhangkai@cumtb.edu.cn.

地统计学分析工具,对特征污染因子的空间分布及来源进行研究,以期为评价区域地下水质量和保障地下水安全提供数据支持。

1 材料与方法

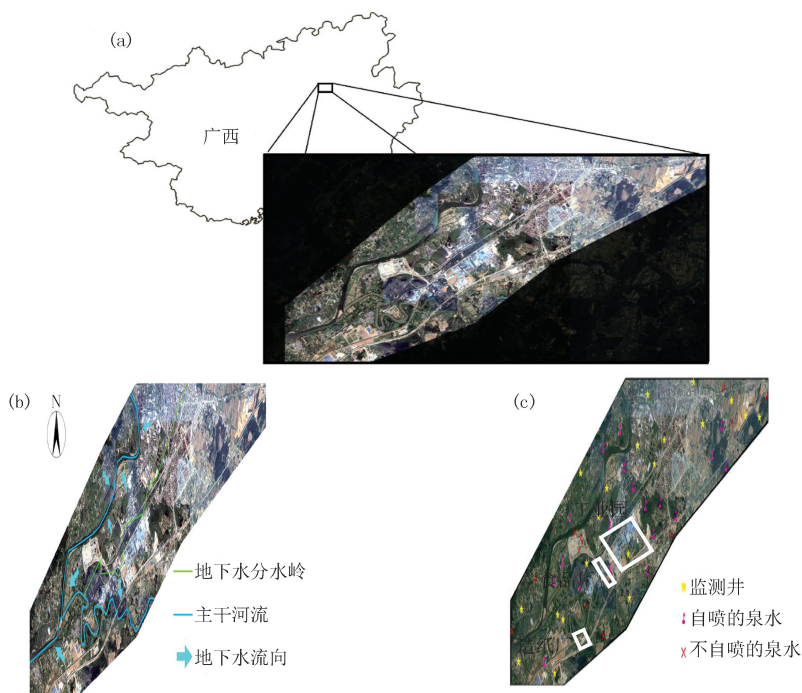
1.1 研究区域概述

研究区域位于我国广西中部偏东北部,具体位于北纬 $24^{\circ}25'32.69''\sim 24^{\circ}29'22.17''$ 、东经 $109^{\circ}39'00.59''\sim 109^{\circ}47'35.11''$ 之间,该区域周边为山林,山林区域地下水不易采集,也很少直接被人所用,所以本研究仅选取有人类活动的区域地下水进行研究.具体位置如图 1(a)所示.属南亚热带向中亚热带过渡带,气候温和,年平均温度 20.4°C ,雨量丰富,多年降水量平均值 $1\ 331.4\ \text{mm}$.多北风,场地土类型为中硬至中软土.地下水主要靠大气降水及灌溉水的渗入补给,由裂隙孔洞(溶洞)水和基岩裂隙两部分组成,仅用于分散的小流量民井取水,主要是生活用水,少量用于灌溉,无工业开采价值.地下水水位埋深 $0.00\sim 16.94\ \text{m}$,地下水位变幅受地形及季节影响较大,年水位变幅约 $0.2\sim 2.0\ \text{m}$.研究区域内有一条由西南至东北方向的地下水分水岭,分水岭和西北、东南两片山区为地下水势能较高位置,而两条主要河流为势能最低位置.研究区域内地下水整体由两片山区和分水岭,分别流向两条地表河流中,该区域地下水流向如图 1(b)所示.通过遥感技术获得研究区域的俯视图,如图 1(c)所示.数据统计研究区域目前已经存在的工厂共计 14 家,主要位于研究区域的中部偏东南部.研究区域中部有一个大工业园,工业园中集中了 5 家机械厂,2 家食品厂,化工厂、铸造厂、服装厂、化肥厂、水泥砖厂、饲料厂和造纸厂各 1 家.除此之外,工业园外有一个成规模的食品厂和造纸厂,分别位于工业园的西侧和研究区域的西南侧.

1.2 样品采集与处理

结合当地实际情况且满足克里格插值模拟要求,通过对研究区域的资料查询和实地调研,对研究区域进行布点采样,共采集 50 处地下水样品,其中 20 个监测井,19 个自喷井,11 个不喷井.研究区西北部为山林区域,山林区域地下水不易采集,也很少直接被人所用,且西北、东南两片山区为地下水势能较高位置,而两条主要河流为势能最低位置,地下水势能较高区域污染物会随地下水流场迁移,有可能最终在两条河流区域汇集并且富集,因此在西北方向相对清洁区选取 3 个取样点(自喷井),将其水质指标平均值作为该研究区地下水环境质量背景值,采样点和背景点分布情况如图 2 所示.根据地下水环境监测规范

(HJ-T 164-2004):(1)当采样点为地下水监测井时,先使用地下水水位计对地下水位进行测量,之后对井中水进行抽汲(抽汲水量不能低于井内水体积的 2 倍),后将地下水采集器放入井中取少量水,进行部分监测因子的测试分析,后将测试所用水样倒掉,重新取足量水样,密封于玻璃容器中带回实验室检测;(2)当采样点为自喷的泉水时,直接采集泉口中心位置的水样,测试部分因子后倒掉,重新采集足量水样于玻璃容器中,密封待测;(3)当采样点为不自喷的泉水时,先抽走滞留的水,待新水更替后,再进行现场测试和取样.



(a) 研究区域位置示意图, (b) 地下水流场示意图, (c) 研究区域主要厂区分布图。

图1 研究区域图像和示意图

Fig.1 Image and schematics of the study site

1.3 样品测试

地下水样品测定指标参考《环境影响评价技术导则—地下水环境》(HJ 610-2016),除基本水质因子外,还应包括背景值超标的水质因子,因此,本文对地下水样中的石油类物质也进行了检测分析.水质指标具体分析方法与依据参考《地下水环境监测技术规范》(HJ/T164-2004),当测定结果高于分析方法检出限时,报实际测定结果值;当测定结果低于分析方法检出限时,报所使用方法的检出限值,并加标志位“L”.

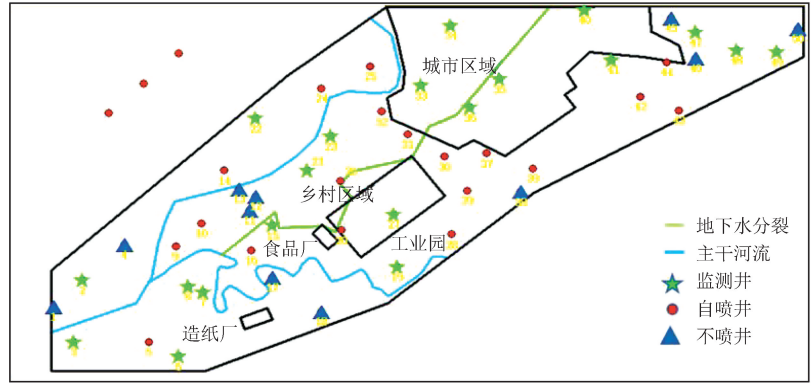


图2 采样点分布图

Fig.2 Distribution of sampling points

1.4 污染指数法

单因子指数法用最差的单项指标来确定综合水体水质类别,可以最直观反映水体的污染程度^[9];内梅罗指数法,是一种多因子综合评价的计算方法^[10],两者结合可以全面反应地下水水质污染状况.

$$P_i = C_i / C_{si}, P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{(P_{i\text{平均}})^2 + (\max P_i)^2}{2}}$$
 式中: P_i 为标准指数,无量纲; C_i 为第 i 个水质因子的监测质量浓度值, mg/L; C_{si} 为第 i 个水质因子的评价标准质量浓度值, mg/L; $P_{\text{综}}$ 为内梅罗指数; $P_{i\text{平均}}$ 为标准指数法评价下平均值; $\max P_i$ 为标准指数法评价下最大值. 当 $P_{\text{综}} \leq 1$ 为无污染, $1 < P_{\text{综}} \leq 2$ 为轻污染, $2 < P_{\text{综}} \leq 3$ 为中污染, $P_{\text{综}} > 3$ 为重污染^[11].

1.5 相关性与聚类分析

相关性是研究多个变量之间共变关系强弱程度的指标^[12]. Pearson 相关系数,是量化变量之间相关性的指标之一,可以对相关性进行描述和表征,其计算公式为^[13]:
$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}$$
 式中, r 为 Pearson 相关系数; n 为变量样本总数; X 为第一变量数值; Y 为第二变量数值.

聚类分析,是指通过数据挖掘,将集合中的多个组分进行分类,以认知其中存在的内部联系^[14]. 本研究采用层次聚类法,又称系统聚类法,其原理为将全部因子各做一类,后逐级合并,直至合并为一类^[15].

1.6 克里格插值法

1.6.1 里格插值

克里格插值法又称空间局部插值法,是以空间自相关性为基础,利用区域化变量的原始数据和半方差函数的结构性,对区域化变量的未知采样点进行线性、无偏、最优估计的插值方法^[16]. 其公式表示为^[17]:
$$Z(x_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i)$$
 式中, $Z(x_0)$ 为待估点的样品含量, n 为采样点的数量, $Z(x_i)$ 为第 i 个采样点的含量, λ_i 为估计无偏并且估计方差最小的一组权重系数.

克里格插值法应根据空间自相关性检验,变异函数模型拟合适合的插值方法^[18].

1.6.2 空间自相关性检验选择

使用 ARCGIS 空间统计工具中的空间自相关(Moran's I)对各水质因子数据进行空间自相关性分析,具体结果如表 1 所示. Moran's I 为全局空间关联指数,当 Moran's I 大于 0 时,观测数据存在空间正相关;当 Moran's I 小于 0,观测数据存在空间负相关;当 Moran's I 等于 0 时,观测数据呈随机性^[19]. 由表 1 可知,3 种水质因子的 Moran's I 数值都大于 0,正相关性较好. 空间自相关性的检验标准:当 $|Z| \geq 2.58, P \leq 0.01$ 时,

非常显著;当 $|Z| \geq 1.96, P \leq 0.05$ 时,显著;当 $|Z| < 1.96, P > 0.05$ 时,不显著^[20].由表 1 可知 3 组数据均存在显著的空间自相关性,且均为正相关,因此,可以使用克里格空间插值法对其空间分布进行预测.

1.6.3 变异函数理论模型拟合

氟化物的 K-S 检验 P 值大于 0.05,服从正态分布;对硫酸盐数据取对数后, P 值为 0.052,服从对数正态分布;大肠杆菌检验 P 值为 0,无法进行对数正态检验,其不服从正态分布,也不服从对数正态分布.

变异函数理论模型主要包括指数、高斯、球状和线性等模型^[21],由变异函数理论模型拟合统计的筛选结果如表 2 所示,硫酸盐和氟化物变异函数理论模型均符合指数模型,大肠杆菌符合球形模型.硫酸盐、氟化物和大肠杆菌的块金值/基台值($C_0/Sill$)介于 0~0.25 之间,具有强烈的空间相关性.由硫酸盐、氟化物和大肠杆菌的误差平均值及误差标准均方根值可知模型的精确度非常高.

表 1 空间自相关性分析结果

Tab.1 Spatial autocorrelation analysis results

水质因子	Moran's I	Z 值	P 值
硫酸盐	0.694	6.737	0.000
大肠杆菌	1.564	15.252	0.000
氟化物	0.662	6.417	0.000

表 2 水质因子变异函数模型拟合统计

Tab.2 Fitness statistics of water quality factor variation function models

水质因子	模型	块金常数 C_0	基台值 Sill	$C_0/Sill$	误差标准平均值	误差标准均方根
硫酸盐	指数	0.000	0.011	0.000	-0.017	0.999
氟化物	指数	0.001	0.004	0.242	-0.040	0.986
大肠杆菌	圆形	0.000	0.311	0.000	0.008	1.010

1.6.4 各向异性分析

各向异性指的是事物的性质会由于方向不同而存在差异^[22].因此,在进行空间插值的时候,应当考虑各向异性问题.由图 3 可知,研究区域地下水硫酸盐在东北和西南两个方向上的变化明显高于西北和东南方向,对区域地下水硫酸盐的空间插值加入各向异性;氟化物在西北和东南方向变化略高于其他方向,但整体并没有表现出明显的差异,不加入各向异性;大肠杆菌在东北和西南两个方向上的变化明显高于西北和东南方向,加入各向异性.

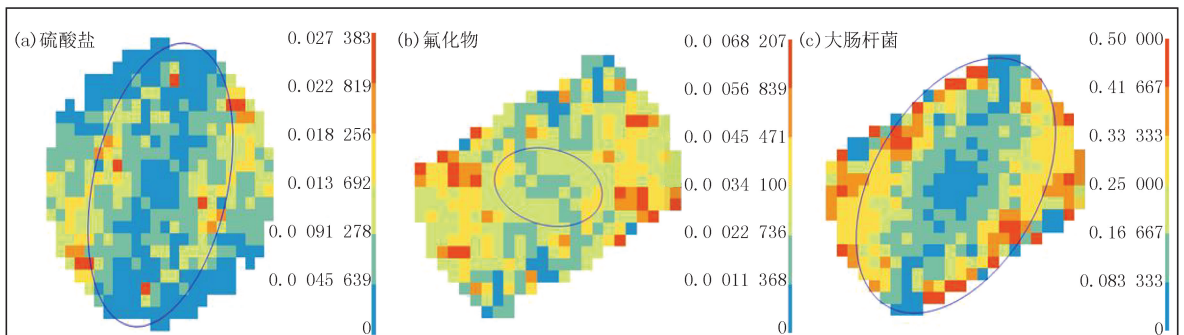


图3 各向异性检验图

Fig.3 Anisotropy test chart

1.7 软件平台

本文研究主要使用的软件有 SPSS 19.0.0(进行数据基本特征分析)、ARCGIS 10.0(空间自相关性分析、编辑地理信息、空间插值模拟、交叉检验等)进行和 EXCLE 2013(数据提取与批量计算).

2 结果与讨论

2.1 研究区地下水污染评价

依据研究区域地下水水质因子描述性统计结果,研究区域地下水中铁、锰、挥发性酚类、亚硝酸盐、氟化物、汞、镉、六价铬、铅、 CO_3^{2-} 和石油类浓度均低于测试分析方法的最低检出限,其余地下水水质因子平均值

除大肠杆菌外均未超过Ⅲ类标准,整体符合《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)Ⅲ类标准.主要水质因子情况特征如表3所示,硫酸盐和氟化物均值分别为 $113.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别为背景值的85.87%和83.33%,硫酸盐最大值($171.30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)位于研究区域东南部、氟化物最大值($0.78\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)位于东北部,其最大值分别达到背景值的1.30倍和1.85倍,说明在人类活动的影响下,研究区硫酸盐和氟化物发生一定程度的积累,污染趋势较为明显,氟化物具有较高的离散系数(0.539),表明氟化物的积聚情况比较明显,因此,硫酸盐和氟化物可作为该区域的重点监控水质因子.另外,值得关注的是总大肠菌群均值为 $53\text{ 个}\cdot\text{L}^{-1}$,分别是Ⅲ类标准和背景值的1.77倍与4.42倍,大肠杆菌最大值位于西北部,离散系数高达1.540,表明大肠杆菌分布非常集中,污染较为明显,应当作为重点污染物进行监控和治理.根据实测数值和评价结果,最终选定重点防控水质因子为大肠杆菌、硫酸盐和氟化物.

表3 主要水质因子情况特征

Tab.3 Characteristics of main water quality factors

水质因子	范围	均值	离散系数	Ⅲ类标准	背景值
硫酸盐	$84.60\sim 171.30(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$113.00(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.214	$\leq 250.00(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$131.60(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
总大肠菌群	$0\sim 290(\text{个}\cdot\text{L}^{-1})$	$53(\text{个}\cdot\text{L}^{-1})$	1.540	$\leq 30(\text{个}\cdot\text{L}^{-1})$	$12(\text{个}\cdot\text{L}^{-1})$
氟化物	$0.06\sim 0.78(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$0.35(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.539	$\leq 1.00(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$0.42(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
水位	$68\sim 89\text{ m}$	79 m	0.102	—	76 m

对各采样点重点防控水质因子不同污染级别所占比进行分析,如表4所示.基于Ⅲ类标准评价得到 P_i ,结果显示硫酸盐和氟化物无污染样点,而大肠杆菌污染较为严重,重度污染样点占了20%,通过 $P_{\text{综}}$ 可以得出研究区中度及重度污染样点分别占12%到18%;基于背景值,由 P_i 值可以看出硫酸盐和氟化物轻度污染样点数分别占20%和30%,大肠杆菌中度和重度污染样点数占4%和36%,污染趋势较为明显.通过 $P_{\text{综}}$ 可以看出重度污染点数占32%,说明地下水污染的程度较为明显.

表4 重点水质因子污染指数

Tab.4 Pollution index of key water quality factors

水质因子	污染指数	不同污染级别样点比例/%(基于Ⅲ类标准)				不同污染级别样点比例/%(基于背景值)			
		无污染	轻度	中度	重度	无污染	轻度	中度	重度
硫酸盐		100	0	0	0	80	20	0	0
氟化物	P_i	100	0	0	0	70	30	0	0
大肠杆菌		64	4	12	20	54	6	4	36
	$P_{\text{综}}$	64	6	12	18	32	32	4	32

注:表中 i 分别代表硫酸盐、氟化物和大肠杆菌.

2.2 特征污染因子的多元统计分析

2.2.1 相关分析

为明晰地下水主要污染因子的来源,本文采用SPSS对在研究区域有检出的11项水质因子(pH除外)进行了相关性分析,结果如表5所示.实测值较高的水质因子中(显著性水平在0.01以上),硫酸盐和氟化物的相关性(R)达到0.733,为相关性最强的一组水质因子,说明硫酸盐和氟化物来源相似性较高;砷与硫酸盐($R=0.484$)、砷与氟化物($R=0.492$),溶解性总固体与总硬度($R=0.434$)、硫酸盐($R=0.457$)、氟化物($R=0.409$)、硝酸盐($R=0.433$)和细菌总数($R=0.511$)呈现中等程度的正相关,剩余水质因子之间也存在共变关系,但相关显著性相对较弱.大肠杆菌与其他水质因子之间的正相关系数均小于0.1,相关性极弱.

2.2.2 聚类分析

为了进一步判断污染来源,采用聚类分析方法研究地下水中水质因子的污染来源.先将异常值去除,之后进行标准化,采用层次聚类法对各元素进行聚类,并绘制出11种水质因子的树状图(图4).类间距离为5时,水质因子分为8类:硫酸盐与氟化物为一类、总硬度与钠为一类、硝酸盐和细菌总数为一类,剩余水质因子各为一类.将图4的聚类结果和之前的水质因子相关性进行对比,发现硫酸盐和氟化物相关性最强,且明显聚为一类,说明存在共同的污染源.研究区域周边存在大片山体,地下水与山体岩层矿物之间的作用,会使

得矿物溶解,将硫酸盐和氟化物带入地下水环境中.SAMBROSKA 等^[23]对波兰的上西里西亚(Upper Silesia)地区地下水中硫酸盐来源进行分析,得到其主要来源为含水层中硫酸盐矿物风化和硫酸盐蒸发岩的溶解.SALIFU 等^[24]采用 piper 图形分类、相关性分析和主成分分析等方法对加纳北部地区地下水氟化物进行研究,发现矿物的溶解主要归因于地下水与矿物的离子交换,导致当地地下水氟化物超标.剩余水质因子相关性相对较弱,且水质因子浓度和富集水平偏低,推断其为自然来源.大肠杆菌与其他水质因子之间的相关性极弱,且是最后一个聚类的水质因子,说明其具有独特的污染源,研究区域乡村的垃圾和粪便通过淋溶作用渗入地下水,将大肠杆菌带入地下水环境.文献^[25]对墨西哥莱昂地区和梅斯基塔尔流域地区地下水进行了研究,发现灌溉用水将大肠杆菌带至地面,后通过地表层传输进入地下水.

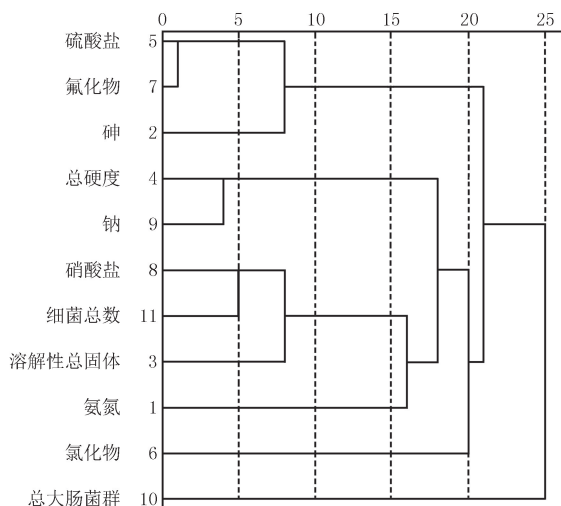


图4 水质因子聚类分析图

Fig.4 Cluster analysis of water quality factors

表 5 水质因子相关性(R)

Tab.5 Correlation of water quality factors (R)

参数	氨氮	砷	溶解性总固体	总硬度	硫酸盐	氯化物	氟化物	硝酸盐	钠	总大肠菌群	菌落总数
氨氮	1										
砷	-0.129	1									
溶解性总固体	0.080	0.139	1								
总硬度	0.239	0.125	0.434**	1							
硫酸盐	-0.291*	0.484**	0.457**	0.290*	1						
氯化物	-0.068	-0.068	0.409**	0.095	0.209	1					
氟化物	-0.200	0.492**	0.117	0.188	0.733**	0.057	1				
硝酸盐	0.241	-0.170	0.433**	-0.054	0.017	0.093	-0.163	1			
钠	0.150	0.013	0.332*	0.599*	0.063	-0.073	-0.106	-0.196	1		
总大肠菌群	0.117	-0.395*	-0.076	0.101	-0.424**	-0.156	-0.442**	0.042	0.150	1	
细菌总数	0.270	0.102	0.511**	0.209	0.222	0.013	0.059	0.585**	0.005	0.207	1

注: * 表示在 0.05 水平上显著相关, ** 表示在 0.01 水平上显著相关.

2.3 特征污染因子含量空间分布及其源解析

2.3.1 硫酸盐与氟化物空间分布及源解析

结合空间自相关性检验的结果,用普通指示克里格插值法对硫酸盐和氟化物进行空间分布模拟.

由图 5 可知,研究区域地下水硫酸盐浓度由东南至西北方向呈现递减的扩散趋势,西南、西北和东北 3 个区域浓度最低.工业园所在的东南区域硫酸盐浓度高于西北区,而硫酸盐含量最高的区域就位于工业园的下游.马燕华等^[26]对枣庄地下水进行分析,得到当地地下水硫酸盐来源,除原生地质成因影响外,工矿企业的废水下渗是造成当地地下水硫酸盐含量升高的主要原因.地下水分水岭将研究区域的地下水分为西北和东南两片鲜明对比的区域,有工业生产的区域,在工厂废水排放和岩石自然溶解共同作用下硫酸盐得到了富集,而农耕区和城市工业活动较少的区域,硫酸盐浓度却低于背景值.蔡绪怡等^[27]提出酸雨和含酸废水等会与含水层岩石接触,从而产生硫酸盐,最终渗入地下水.由此可见,存在大量产生硫酸盐企业的工业园中,若硫酸盐不属于工业排水的控制指标,同时,废水防渗工作做不到位的话,会导致地下水硫酸盐浓度过高.图

中朱砂色部分在向西北递减的过程中存在凸起,而凸起区域刚好位于工业园与食品厂所夹区域,这也再次佐证了工业园是地下水硫酸盐的污染源之一,同时食品厂也存在向地下水排放硫酸盐的可能。

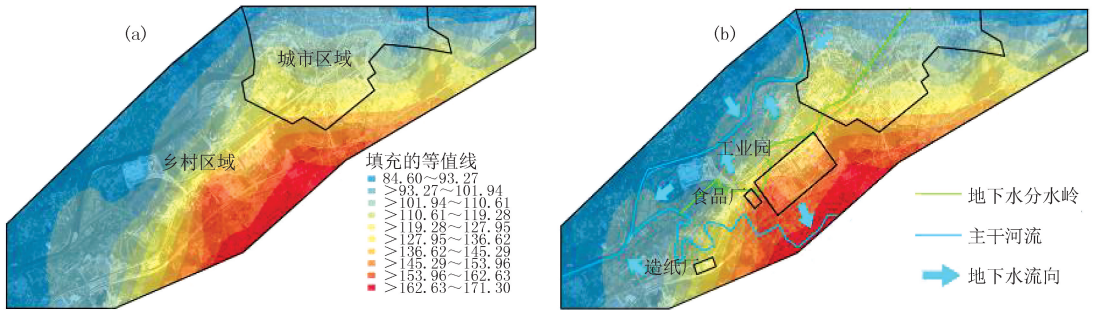


图5 硫酸盐浓度分布(a)与环境叠加图(b)

Fig. 5 Sulfate concentration distribution(a) and environmental overlay (b)

如图 6 所示,地下水氟化物浓度空间分布最高区域位于东南部,由东南向西北均匀递减.背景值刚好位于第 5 层级和第 6 层级(由高至低)的分界线,未超过背景值的区域占总区域约 70%.城市和乡村区域中,地下水氟化物浓度均为由东南向西北逐级递减,城市区域最大值达到第 4 层级(由高至低).研究区域的地下水氟化物整体趋势与硫酸盐相似,但氟化物递减间隔较为均匀,且富集区域更为集中,更像是由线源自由扩散的结果.若研究区域的地下水氟化物仅来源于矿物溶解,结合背景值点位与其实测值,则应当呈现西北与东南均为高浓度区,向中部递减.由此可见,氟化物不仅仅为自然因素产生,矿物燃烧也会造成地下水氟化物污染.李红艳等^[28]对张家口市 2008 年至 2010 年期间地下水氟化物的变化进行了分析,结果表明当地地下水氟化物的主要来源为地质因素及工业燃煤.研究区的主导风向以东北偏北风为主,燃煤所致烟气主要附着于土壤,并下渗至地下水,导致污染的区域位于污染源的西南方向.但无论是城市还是乡村中的农耕区,当地主导风向的下风向区域并未出现氟化物增加的趋势,由此推断出研究区域地下水氟化物的浓度受燃煤影响较低.总之,研究区工业园存在对地下水氟化物的污染,但污染水平与硫酸盐相比较低。

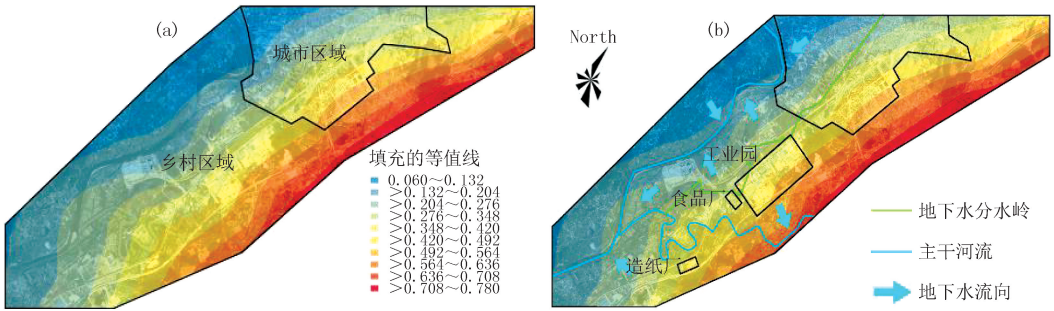


图6 氟化物浓度分布(a)与环境叠加图(b)

Fig. 6 Fluoride concentration distribution(a) and environment overlay (b)

综上所述,该研究区域地下水中的硫酸盐和氟化物的污染来源为岩石中硫酸盐与含氟矿物的溶解和工业园排水下渗.因此,若对高浓度污染区域进行管控,则需要对工业园内工厂排水中的硫酸盐、氟化物指标进行处理,同时做好防渗工作。

2.3.2 大肠杆菌的空间分布及源解析

结合空间自相关性检验结果,用普通指示克里格插值法对大肠杆菌进行空间分布模拟.如图 7 所示,高超标概率区域基本位于地下水分水岭以北及两河合并以后的东南侧.大肠杆菌超标率 50% 以上的区域全部位于乡村的西部地区,整体位于两河所夹与两河下游区域.工业园下游的超标概率很低,且工业园仅有西北部位于高超标概率区域.由此可见,工业园对地下水大肠杆菌的污染贡献极低.超标概率高于 50% 的区域基本上为农耕区.村庄中居民使用的旱厕及家畜的卷棚中均存在排泄物,其中的大肠杆菌会随降水渗入地下水,于树宾等^[29]对焦作市浅层地下水典型污染物及其来源进行了分析,发现当地地下水中大肠杆菌主要来源于垃圾和粪便淋溶渗入.除此之外,北部高超标概率区域有随河流延伸的趋势,可能原因是居民将排泄物

投入河中,当河流补给地下水时,将大肠杆菌带入地下水环境.文献[30]报道大肠杆菌在多孔介质中能够扩散.

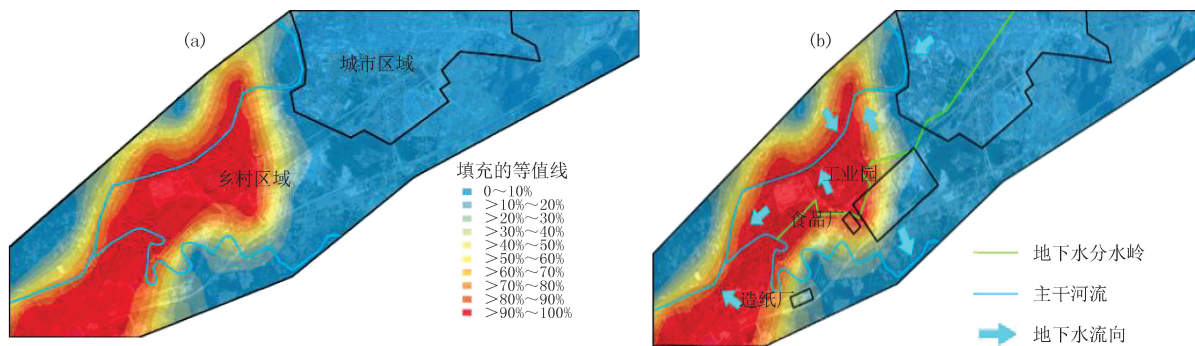


图7 大肠杆菌浓度分布(a)与环境叠加图(b)

Fig.7 *E. coli* concentration distribution(a) and environmental overlay(b)

综上所述,若想实现研究区域地下水的可持续发展,应加快乡镇区域管控,更新厕所及排水系统,加装养殖业和畜牧业的防渗,避免含粪废水外排或下渗;推广清洁化肥使用,科学合理使用化肥;严格管理工业废水排放,严查偷排等行为.

3 结 论

本研究通过文献调研、布点采样与测试、相关性分析、聚类分析、地统计学等方法,对我国广西某区域地下水进行了现状调查与评价、重点防控污染物空间分布预测与成因分析、污染源解析等研究,得到如下研究结果.

(1)研究区地下水水质因子平均值除大肠杆菌外均未超过Ⅲ类标准,整体符合《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)Ⅲ类标准,硫酸盐和氟化物的均值分别为背景值的85.87%和83.33%,最大值分别为背景值的1.30倍和1.85倍,大肠杆菌均值分别为Ⅲ类标准和背景值的1.77倍和4.42倍,硫酸盐、氟化物和总大肠菌群应作为该区域的重点防控水质因子.

(2)研究区域硫酸盐含量最高区域位于工业园的下游,主要来源有地层中含硫酸盐物质的溶解、工矿废水下渗和农业废水下渗;氟化物的整体趋势与硫酸盐相似,递减间隔较为均匀,且富集区域更为集中,氟化物主要来源为矿物溶解和燃烧,且氟化物会随水流方向迁移,若想对高浓度区域进行管控,则需要对工业园内的工厂排水进行硫酸盐和氟化物的去除处理,同时做好地面防渗工作;大肠杆菌超标50%以上区域主要位于乡村区域的西部,人畜粪便随灌溉下渗是其主要来源,可采取的防控措施如下:建立村镇污水处理厂,加强深度处理工艺,布设截污管网,拆除旱厕,增加家畜卷棚的排水设施;替代粪便直接制肥,使用清洁肥料;保证地表河流清洁,阻止向河中投入粪便或营养类物质等.

(3)多元统计分析是辨识水质因子相关性强弱与分类的有效方法,地统计分析的方法能进一步明确地下水污染物空间分布状况,验证水质因子污染来源,多元统计分析与地统计分析相结合的方法可以很好地应用于地下水污染来源的解析.

参 考 文 献

- [1] 方生,陈秀玲.地下水开发引起的环境问题与治理[J].河北水利科技,2000(4):23-28.
FANG S, CHEN X L. Environmental Problems and Governance Caused by Groundwater Development[J]. HEBEI SHUILI KEJI, 2000(4):23-28.
- [2] GOEL A, CHRISTUDOSS P, GEORGE R, et al. Arsenicosis, possibly from contaminated groundwater, associated with noncirrhotic intrahepatic portal hypertension[J]. Indian Journal of Gastroenterology, 2016, 35(3): 207-215.
- [3] 孙娟,杨淑英,沈浩松,等.基于SPSS相关性分析的地下水污染因果关系判定[J].中国环境管理干部学院学报,2016,26(6):3-6.
SUN J, YANG S Y, SHEN H S, et al. Causation Judgment of Groundwater Pollution based on SPSS Correlation Analysis[J]. JOURNAL OF EMCC, 2016, 26(6): 3-6.

- [4] 刘波.基于改进的灰色聚类分析方法的区域浅层地下水水质综合评价研究[J].水土保持应用技术,2017(5):1-3.
LIU B.Study on Comprehensive Evaluation of Regional Groundwater Quality Based on Improved Grey Cluster Analysis Method[J].Technology of Soil and Water Conservation,2017(5):1-3.
- [5] 张恒星.呼和浩特盆地浅层地下水砷含量分布规律研究[J].绿色科技,2018(8):47-48.
ZHANG H X.Distribution of Arsenic Content in Shallow Groundwater in Hohhot Basin[J].Journal of Green Science and Technology,2018(8):47-48.
- [6] 邓康婕,魏晓妹,降亚楠,等.基于地统计学的泾惠渠灌区地下水水位时空变异性研究[J].灌溉排水学报,2015,34(3):75-80.
DENG K J,WEI X M,JIANG Y N,et al.Spatio-temporal Variability of Groundwater Table in Jinghui Irrigation District Based on Geostatistics[J].Journal of Irrigation and Drainage,2015,34(3):75-80.
- [7] 刘思圆,马雷,刘建奎,等.阜阳颍东浅层地下水化学特征与空间分布规律研究[J].地下水,2018,40(3):1-3.
LIU S Y,MA L,LIU J K,et al.Study on the chemical characteristics and spatial distribution of groundwater in fuyang yingdong shallow layer[J].Ground water,2018,40(3):1-3.
- [8] MAROUFPOOR S, FAKHERI-FARD A, SHIRI J.Study of the spatial distribution of groundwater quality using soft computing and geostatistical models[J].ISH Journal of Hydraulic Engineering,2019,25(2):232-238.
- [9] 罗孝芹,张强,陈丽影,等.基于单因子指数法的贵阳市南明河上游区综合水质评价[J].地下水,2016,38(1):80-82.
LUO X Q,ZHANG Q,CHEN L Y,et al.Nanming River Upstream Region's Comprehensive Quality Evaluation in Guiyang Based on the Single Factor Index Method[J].Ground water,2016,38(1):80-82.
- [10] 张鑫,张敏,任伊凡,等.某废弃厂房和建筑用地表层土壤中重金属的健康风险初探[J].河南师范大学学报(自然科学版),2018,46(6):54-60.
ZHANG X,ZHANG M,REN Y F,et al. A preliminary study on health risk of heavy metals in surface soil of an abandoned factory and construction land[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2018,46(6):54-60.
- [11] 白一茹,张兴,赵云鹏,等.基于GIS和受体模型的枸杞地土壤重金属空间分布特征及来源解析[J].环境科学,2019,40(6):2885-2894.
BAI Y R,ZHANG X,ZHAO Y P,et al.Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Chinese Wolfberry Land Based on GIS and the Receptor Model[J].Environmental Science,2019,40(6):2885-2894.
- [12] 黄彩玉,邱中华,唐加山.多个随机变量样本统计相关性的另一种度量指标[J].南京邮电学院学报(自然科学版),1999(1):89-93.
HUANG C Y, QIU Z H, TANG J S. Another Measure Indication of Multivariable Related Coefficient[J].Journal of Nanjing University of Posts and Telecommunications(Natural Science),1999(1):89-93.
- [13] 吴冠秀.岩土参数空间变异性的定量化研究及相关性分析[D].天津:河北工业大学,2005.
WU G X.THE QUANTITA RESEARCH AND RELATIVITY ANALYSIS OF SOIL PARAMETERS SPACEIAL VARIATION[D].Tianjing:Hebei University of Technology,2005.
- [14] 张凯.DNA 计算在聚类分析中的研究与应用[D].济南:山东师范大学,2012.
ZHANG K.Research and application of DNA computing in cluster analysis[D].Jinan:Shandong Normal University,2012.
- [15] 赵荣钦,黄贤金,钟太洋,等.聚类分析在江苏沿海地区土地利用分区中的应用[J].农业工程学报,2010,26(6):310-314.
ZHAO R Q,HUANG X J,ZHONG T Y,et al.Application of clustering analysis to land use zoning of coastal region in Jiangsu Province [J].Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering,2010,26(6):310-314.
- [16] 施周,闫杭召,毕晨,等.基于地统计学——克里格插值法的村镇地表水体水质监测[J].环境工程学报,2017,11(4):2607-2613.
SHI Z, YAN H Z, BI C, et al. Surface water quality monitoring in town based on Geostatistics—Kriging interpolation[J].Chinese Journal of Environmental Engineering,2017,11(4):2607-2613.
- [17] 薛亮.一部GIS地学空间分析的实用教材——介绍《ArcGIS地理信息系统空间分析实验教程》一书[J].地理学报,2006(9):896.
XUE L.A Practical Teaching Material for GIS Geoscience Spatial Analysis—Introduction to the book "Geographic Information System Spatial Analysis Experiment Tutorial"[J].Acta Geographica Sinica,2006(9):896.
- [18] 李俊晓,李朝奎,殷智慧.基于ArcGIS的克里金插值方法及其应用[J].测绘通报,2013(9):87-90.
LI J X, LI C K, YIN Z H. ArcGIS Based Kriging Interpolation Method and Its Application[J].Bulletin of Surveying and Mapping,2013(9):87-90.
- [19] 蔡芳芳,濮励杰,张健,等.基于ESDA的江苏省县域经济发展空间模式解析[J].经济地理,2012,32(3):22-28.
CAI F F, PU L J, ZHANG J, et al. Identification of Spatial Economic Structure in Jiangsu Province by Applying Exploratory Spatial Data Statistics[J].Economic Geography,2012,32(3):22-28.
- [20] 范斐,杜德斌,李恒,等.中国地级以上城市科技资源配置效率的时空格局[J].地理学报,2013,68(10):1331-1343.
FAN F, DU D B, LI H, et al. Spatial-temporal characteristics of scientific and technological resources allocation efficiency in prefecture-level cities of China[J].Acta Geographica Sinica,2013,68(10):1331-1343.
- [21] 钟晓兰,周生路,黄明丽,等.土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J].生态环境学报,2009,18(4):1266-1273.
ZHONG X L, ZHOU S L, HUANG M L, et al. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors

- [J].Ecology and Environment,2009,18(4):1266-1273.
- [22] THOMSEN L,ANDERSON D.Weak elastic anisotropy in global seismology[J].Geological Society of America Special Papers,2015,514:39-50.
- [23] SAMBORSKA K,HALAS S,BOTTRELL S H.Sources and impact of sulphate on groundwaters of Triassic carbonate aquifers, Upper Silesia,Poland[J].Journal of Hydrology,2013,486:136-150.
- [24] SALIFU A,PETRUSEVSKI B,GHEBREMICHAEL K,et al.Multivariate statistical analysis for fluoride occurrence in groundwater in the Northern region of Ghana[J].Journal of Contaminant Hydrology,2012,140/141:34-44.
- [25] E.加里哥斯.污水灌溉对墨西哥地下水水质的影响[J].水利水电快报,2000(6):25-28.
- GALLEGOS E.Impact of sewage irrigation on groundwater quality in Mexico[J].Express Water Resources & Hydropower Information,2000(6):25-28.
- [26] 马燕华,苏春利,刘伟江,等.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[J].环境科学,2016,37(12):4690-4699.
- MA Y H,SU C L,LIU W J,et al.Identification of Sulfate Sources in the Groundwater System of Zaozhuang:Evidences from Isotopic and Hydrochemical Characteristics[J].Environmental Science,2016,37(12):4690-4699.
- [27] 蔡绪贻,桂平,余云平.地下水硫酸盐污染的反应途径模拟——以洛阳市后李水源地为例[J].水文地质工程地质,1995(2):13-16.
- CAI X Y,GUI P,SHE Y P.Simulation of Groundwater Sulfate Pollution Responses:A Case Study of Houli Water Source in Luoyang[J].Hydrogeology and Engineering Geology,1995(2):13-16.
- [28] 李红艳,张笑天,张家口市山区地下水氟化物含量现状分析[J].河北建筑工程学院学报,2012,30(3):31-33.
- LI H Y,ZHANG X T.Analysis of Groundwater Fluoride Content in Zhangjiakou Mountain Area[J].Journal of Hebei Institute of Architecture and Civil Engineering,2012,30(3):31-33.
- [29] 于树宾,马振民,张慧南.南水北调中线焦作典型区浅层地下水污染特征[J].济南大学学报(自然科学版),2012,26(1):91-95.
- YU S B,MA Z M,ZHANG H S.Pollutant Characteristics of Shallow Groundwater in Jiaozuo Site of the Middle South-to-North Water Diversion Project[J].Journal of University of Jinan(Science and Technology),2012,26(1):91-95.
- [30] 姚舜译,袁雪梅,杨新瑶,等.粒径和流速对大肠杆菌在饱和多孔介质中迁移的影响[J].农业环境科学学报,2016,35(2):353-357.
- YAO S Y,YUAN X M,YANG X Y,et al.Effects of particle size and pore water velocity on transport of Escherichia coli in saturated porous media[J].Journal of Agro-Environment Science,2016,35(2):353-357.

The pollution assessment and source analysis of groundwater in a region of southwest China

Zhang Kai¹, Zheng Xinhui¹, Li Xiaonan¹, Li Jinghua², Ji Yuning¹, Gao Hao¹

(1.School of Chemical & Environmental Engineering,China University of Mining and Technology(Beijing),Beijing 100083,China;
2.College of Environment, Henan Normal University,Xinxiang 453007,China)

Abstract: Twenty-seven quality factors and petroleum substances of groundwater in a submarine layer in a town of Guanxi were analyzed. Based on the groundwater Class III standard and the local groundwater background value, the pollution situation of the groundwater was evaluated with the method of pollution index. Meanwhile, the characteristic pollution factors were selected and the spatial distribution and source were analyzed by correlation analysis, cluster analysis and geostatistics. Results showed that except for the factor of *E. coli*, the other water quality factors in the study area did not exceed the standard of Class III, the average values of sulfate and fluoride were respectively 85.87% and 83.33% of the background values, while the maximum values were 1.30 and 1.85 times of the background value, respectively. It is worth noting that the average value of *E. coli* was 1.77 times of the Class III standard and 4.42 times of the background value. Therefore, in this study, sulfate, fluoride and *E. coli* were taken as the key water quality control factors in this area; the contents of sulfate and fluoride were significantly correlated and can be clustered into one group, while the correlation between *E. coli* and other water quality factors was very weak and clustered into one group; the distribution space of water quality factors was different. The high value areas of sulfate and fluoride were mainly located in the southeast of the area, the pollution sources were the superposition of natural factors and the sewage discharge of Industrial Park. The high value area of *E. coli* was mainly located in the west, and the rural agriculture and breeding was the main pollution source. The study of regional groundwater pollution status provides theoretical guidance for groundwater pollution prevention and control.

Keywords: groundwater; pollution assessment; analysis of pollution sources

[责任编辑 赵晓华 陈留院]