

段磊, 曾经文, 赵显林, 等. 珠江三角洲典型水产养殖区浅层地下水碘化物分布、来源及健康风险评估. 吉林大学学报(地球科学版), 2024, 54(5): 1657–1674. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20230022.

Duan Lei, Zeng Jingwen, Zhao Xianlin, et al. Distribution, Sources and Health Risk Assessment of Iodide in Shallow Groundwater in Typical Aquaculture Areas of the Pearl River Delta. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2024, 54(5): 1657–1674. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20230022.

珠江三角洲典型水产养殖区浅层地下水碘化物分布、来源及健康风险评估

段磊¹, 曾经文², 赵显林¹, 丘锦荣², 刘娜³, 陶钧实², 周建利¹

1. 长江大学农学院, 湖北 荆州 434000

2. 生态环境部华南环境科学研究所, 广州 510630

3. 暨南大学生命科学技术学院, 广州 510630

摘要: 为了解珠江三角洲典型水产养殖区浅层地下水中碘化物的来源以及存在的饮用健康风险, 本研究综合运用数理统计分析、主成分分析、水质评价和健康风险评估等方法对珠江三角洲典型淡水养殖区域内鱼塘、污水处理池、居民饮用井三种类型水源共 21 个代表性样品进行分析。结果表明: 研究区浅层地下水水化学类型以 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{HCO}_3^-$ 型为主, $\rho(\text{I}^-)$ 介于 2~343 $\mu\text{g/L}$ 之间, 其中 33.3% 的监测点位为高碘型水源, 集中分布于研究区西部; 浅层地下水中的碘易赋存于弱碱性还原环境中, 而鱼塘泥沙中的富碘有机质的分解渗透作用可能会加重地下水的碘富集; 城镇化进程中产生的还原性废水和垃圾渗滤液伴随着富含碳酸盐岩体中有机质的分解, 都可能成为浅层高碘地下水的重要来源; 研究区地表水(鱼塘水、污水处理池水)中 IV 类水占比为 16.7%, 处于较差类别, 其中化学需氧量(COD_{Mn})与总氮(TN)为主要超标因子; 浅层地下水质量类别最低为 III 类水, 整体水质较好, 部分点位存在 pH 和 $\rho(\text{I}^-)$ 超标问题; 成人的高碘饮用水健康风险较低, J4 点位地下水源的儿童非致癌风险值大于 1.0, 建议加强对居民引用水井 J4 的 $\rho(\text{I}^-)$ 的常规监控, 以保障儿童饮用水健康。

关键词: 珠江三角洲; 水质评价; 碘化物; 健康风险; 浅层地下水; 地表水

doi: 10.13278/j.cnki.jjuese.20230022

中图分类号: X523; X820

文献标志码: A

Distribution, Sources and Health Risk Assessment of Iodide in Shallow Groundwater in Typical Aquaculture Areas of the Pearl River Delta

Duan Lei¹, Zeng Jingwen², Zhao Xianlin¹, Qiu Jinrong², Liu Na³, Tao Junshi², Zhou Jianli¹

1. College of Agriculture, Yangtze University, Jingzhou 434000, Hubei, China

2. South China Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510630, China

3. College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510630, China

收稿日期: 2023-02-10

作者简介: 段磊(1996—), 男, 硕士研究生, 主要从事农业水土资源利用方面的研究, E-mail: 936263632@qq.com

通信作者: 周建利(1971—), 男, 副教授, 博士, 主要从事水土环境方面的研究, E-mail: 631334055@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41572217)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41572217)

Abstract: In order to understand the sources of iodide in shallow groundwater in these typical aquaculture areas of the Pearl River delta as well as the health risks associated with drinking. This study analyzed a total of 21 representative samples from three different types of water sources: fish ponds, sewage treatment ponds, and groundwater in typical freshwater aquaculture areas of the Pearl River delta. The results indicated that shallow groundwater in the study area had a water chemistry type primarily composed of $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{HCO}_3^-$ type with iodide concentrations ranging from 2 – 343 $\mu\text{g/L}$ of the monitored sites. 33.3% of the monitored sites were high iodine type water sources that were concentrated and dispersed in the western part of the study area. According to principal component analysis, iodine fugacity in groundwater was encouraged by the neutral to mildly alkaline reducing environment, and the degradation and percolation of iodine-rich organic materials from fish pond waste may have made the situation worse. The major causes of shallow, highly iodized groundwater may include degradation of organic matter in carbonate-rich rocks, urbanization with reduced effluent, and waste leachate leaks. The results of water quality evaluation showed that 16.7% of the surface water (fish ponds, sewage treatment ponds) in the study area was Class IV, and the chemical oxygen demand (COD_{Mn}) and total nitrogen (TN) were the main factors exceeding the standard. Although the pH and iodide levels in some areas of shallow groundwater exceed the recommended levels, overall water quality is satisfactory, with the worst groundwater quality being Grade III. The examination of the health risks associated with groundwater revealed that while adults are at minimal risk from high iodine drinking water, children have a risk entropy of J4 groundwater sources that is larger than 1.0. It is suggested to strengthen the routine monitoring of residential drinking well J4 iodide concentration to ensure the health of children drinking water.

Key words: Pearl River delta; water quality evaluation; iodide; health risk; shallow groundwater; surface water

0 引言

近年来随着经济高速发展,人们对地下水的开发利用愈加重视。我国地下水资源的空间分布特征是:北部水资源匮乏,南部水资源丰富,全国 80% 的水资源分布在南方;南方除山区较小的盆地有少量的地下水开采外,其余地下水开采活动主要集中于人口稠密的城镇,在一些偏远的村庄,生活用水也都来自浅层地下水^[1-3]。有研究^[2,4]表明,碘倾向于在浅层地下水中富集,而浅层地下水容易受到工业点源污染、农业面源污染、集约化养殖污染、居民生活污水和固废(生活垃圾)污染等方面的影响。近年来,随着城镇化进程不断加快,工业和农业生产中大量含碘废水和生活污水的排放对浅层地下水环境造成很大压力,其中碘伏消毒剂在渔业养殖中通过溶剂或片剂等方式进入水体环境中而对人体健康和生态环境造成潜在威胁。因此,研究浅层地下水中碘的分布和来源已逐渐受到了国内外学者的广泛重视。除我国^[5-7]外世界上很多国家存在高碘地下水

($\rho(\text{I}^-) > 100 \mu\text{g/L}$),如丹麦^[8]、摩洛哥^[9]、智利^[10]、阿富汗^[11]、俄罗斯^[12]等。据文献^[13]报道,居民饮用水中 $\rho(\text{I}^-) < 10 \mu\text{g/L}$ 为水源性缺碘地区, $\rho(\text{I}^-) > 100 \mu\text{g/L}$ 为水源性高碘地区。碘作为最重要的微量元素之一,在能量代谢、体温调节、身体和智力发育中都起着至关重要的作用,碘摄入不足或过量都将导致较高的患病机率^[14],例如孕妇孕期碘摄入不足可增加死产、流产和婴儿患痴呆症的风险,而当碘摄入过量时,可诱发甲状腺功能亢进、甲状腺炎或智力丧失^[15-17]。自 1980 年以来,沿海地区的许多甲状腺肿流行都与饮用水中的碘过量有关^[4]。世界卫生组织(WHO)建议 0~5 岁儿童碘的摄入量为 90 $\mu\text{g/d}$, 6~12 岁儿童碘的摄入量为 120 $\mu\text{g/d}$, 成年人碘的摄入量为 150 $\mu\text{g/d}$, 妊娠和哺乳期碘的摄入量为 250 $\mu\text{g/d}$ ^[18]。

地下水中碘以碘化物(I^-)、碘酸盐(IO_3^-)和有机碘(OI)的形式存在^[5]。地下水系统的有机组分、微生物活动、pH 值以及氧化还原环境等因素都会影响碘的迁移和转化^[19]。有研究^[7, 20-21]表明, pH

值和氧化还原电位(Eh)作为碘地球化学行为的两个重要参数,共同揭示了碘在弱碱性还原条件下的地下水中更加易于富集的规律。另外,当地下水环境为氧化状态时,有机质可以通过氧化作用将有机结合态的碘释放到地下水中;而地下水在还原环境中又可诱发富碘有机质的降解,富碘有机质的氧化降解成为高碘地下水演变的重要水化学反应之一^[22]。同时,气候类型、沉积环境和地下径流条件都影响着高碘地下水的赋存;此外,城镇化进程中所产生的污水和垃圾渗滤液的输入也成为地下水中碘化物升高的重要影响因素^[23]。Zhang等^[24]在揭示华北沧州地区深层地下水中碘的富集机理时表明,地质构造差异产生的不同地下径流条件是影响碘富集的主要因素;而吕晓立等^[25]研究表明,珠江三角洲城镇化过程中还原性垃圾渗滤液和污水输入是高碘地下水的驱动因素。

目前,珠江三角洲地下水环境质量评价显示,该区地下水环境受到一定程度的有机污染^[26-27],氨氮、亚硝酸盐、铁、锰等重金属存在普遍超标现象^[15-16,20,28],区域地下水酸化($\text{pH}<6.5$)较为普遍,“三氮”污染问题突出^[17];但是,地下水中碘离子的质量浓度尚未纳入常规监测指标,有关水源地碘离子的质量浓度未引起公众足够重视。近年来,有关我国地下水碘化物来源的研究多集中于我国黄淮海平原和内陆盆地等区域^[29-31],但对珠江三角洲地

区,特别是在城镇化和水产养殖活动影响下浅层地下水中碘化物的分布、来源、水质现状及存在的健康风险关注较少。因此,本研究选择珠江三角地区典型水产养殖区域内鱼塘水、污水处理池尾水和居民饮用井水为研究对象,对不同类型水源的水化学指标进行检测,分析其中碘化物的空间分布特征和来源,并对水质进行现状分析以及对当地居民存在的饮用健康风险进行评估,以期完善我国珠江三角洲典型水产养殖区地下水管理和农村居民合理摄碘量提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区为位于广州市花都区赤坭镇境内的水产养殖区(图1),属亚热带季风气候,降水充沛,多年平均降水量为1 818.7 mm,平均蒸发量为1 611.7 mm,水文地质单元面积为4.82 km²。研究区的地势大致为北部高、南部低,地貌类型以平原为主,丘陵和台地次之。研究区平原地下水的主要来源为灌溉水、大气降雨、地表水体的入渗和丘陵台地等地下水的侧向补给^[20]。

现场调查可知,研究区地下水主要有松散岩类孔隙水、层状岩类裂隙水和覆盖性碳酸盐岩类岩溶水三大类。其中,松散岩类孔隙水呈条带状分布于养殖区西部及西南部,层状岩类裂隙水零星分布于

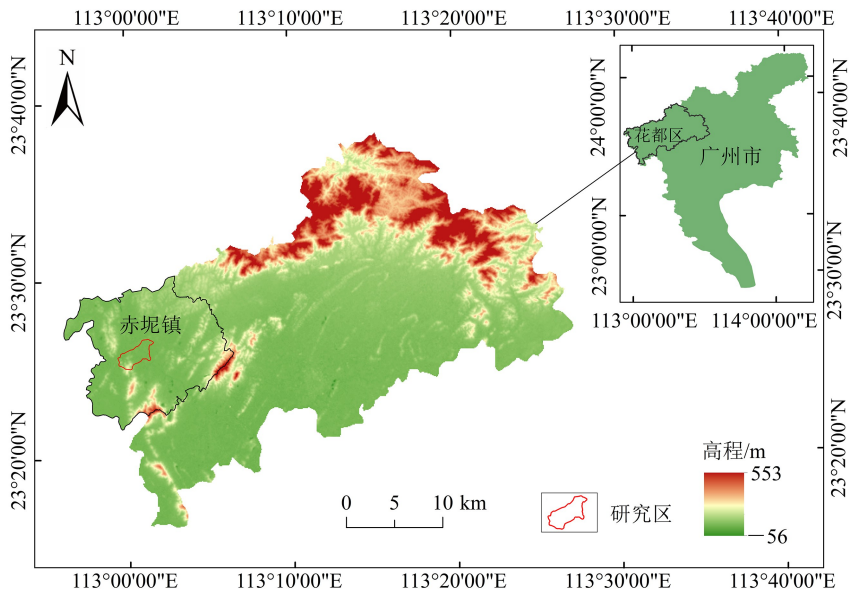


图1 研究区所在地理位置及高程分布

Fig.1 Geographical location and elevation distribution of the study area

养殖区东北部及西北部,覆盖性碳酸盐岩类岩溶水则广泛分布于养殖区。受地形地貌及地表水体影响,区域内地下水的总体流向与地表水流动方向基本一致,初步判断为由北向南径流、排泄。由图 2 可知,区域内土地利用类型主要为城镇用地、水域(鱼塘)和林地 3 类,其中城镇用地面积占 37.6%,水域面积占 40.7%,林地面积占 21.7%。

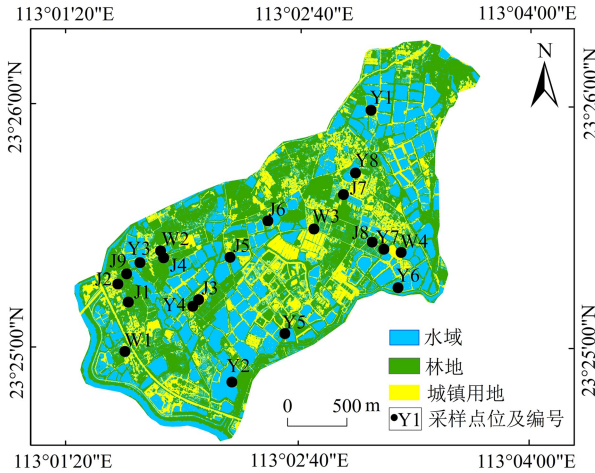


图 2 研究区土地利用现状及采样点分布

Fig. 2 Present situation of land use and distribution of sampling points in the study area

1.2 样品采集与测试

2022 年 7 月,参考《水质采样技术指导》(HJ 494—2009)^[32]和《水质样品的保存和管理技术规定》(HJ 493—2009)^[33],根据水产养殖区地表水与地下水分布情况,布设采样点共 21 个,包括 12 个地表水和 9 个浅层地下水。其中,地表水来源包括 4 个污水处理池和 8 个鱼塘,地下水来源选取 9 个居民生活用井。具体点位分别命名为:W1、W2、W3、W4(4 个污水处理池);Y1、Y2、Y3、Y4、Y5、Y6、Y7、Y8(8 个鱼塘);J1、J2、J3、J4、J5、J6、J7、J8、J9(9 个地下水民井)。

采集生活污水样品时,在污水处理池排水口处采集尾水;采集鱼塘水样品时,在鱼塘下游出水口附近取样,将采样所需贝勒管没入水面下 20 cm,尽量不要扰动河底沉积物,以免污染水样;在采集地下水样品前,需开泵 10~15 min 去除水管与井中存留的积水,抽出水量达到井内水体积的 3~5 倍后,每隔 5 min 再测一次现场理化指标,直至连续 3 次的相对误差在±10%以内再进行取样。所有样品瓶在采集

前先用超纯水润洗,再用待采水样润洗 2 遍后采集 1 L 水样,所用采样瓶为 1 L 高密度聚乙烯瓶。

现场理化指标,包括温度(T)、pH 值、溶解氧(DO)、电导率(EC)和氧化还原电位(ORP),采用美国产便携式哈希(portable HACH)多功能水质分析仪测试。水样用 0.45 μm 滤膜过滤后,添加相应的保护剂(浓 HNO₃、H₂SO₄)。现场记录好取样编号、取样地点、日期和测定参数,样品采集完成后放入冷藏箱,尽快由专人护送交实验室完成测试。实验室监测指标包括总氮(TN)、硝态氮(NO₃⁻-N)、氨氮(NH₄⁺-N)、碘化物(I⁻)和化学需氧量(COD_{Mn})。采用 DX-120 型离子色谱仪和 ICP-AES 分别对阴离子(Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻-N、I⁻)和阳离子(K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、NH₄⁺-N)质量浓度进行测定;采用酸碱指示剂滴定法测定 CO₃²⁻和 HCO₃⁻^[34]质量浓度;采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636—2012)对 TN 质量浓度进行分析;通过烘箱干燥分析溶解性总固体(TDS)质量浓度;采用高锰酸钾法测定 COD_{Mn}质量浓度。

添加 10% 的平行样品,且平行样品之间的相对偏差需在±5%以内,通过电荷平衡误差分析评估样品整体测试的准确性。

$$e_c = \frac{c_a - c_b}{c_a + c_b} \times 100\% \quad (1)$$

式中: e_c 为地下水的点位电荷平衡误差; c_a 为阳离子(K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺)总浓度(mmol/L); c_b 为阴离子(HCO₃³⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻)总浓度(mmol/L)。

测试结果显示,地下水的 e_c 均在±5%之间,| e_c |为 0.006~0.046,平均值为 0.025,说明测试结果准确。

1.3 评价方法

1.3.1 水质分析与评价

地表水评价标准以《淡水池塘养殖水排放要求》(SC/T 9101—2007)^[35]中的Ⅱ类标准为主,未规定的指标按《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[36]Ⅲ类标准(适用于水产养殖区)指标评价,超过以上标准则为超标;地下水评价标准以《生活饮用水水源水质标准》(CJ 3020—93)^[37]中的Ⅱ类标准为主,未规定的指标按《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)^[38]Ⅲ类标准作为超标依据;共同采用单因子污染指数法对 pH 值和 DO、COD_{Mn}、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、I⁻质量浓度进行单项评价,并用内梅

罗污染指数法对采样点位水质进行整体评价^[39]。该方法的运用主要分为以下几个步骤。

1) 选择评价因子。根据研究区的监测数据,选取 pH 和 DO、COD_{Mn}、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、I⁻ 质量浓度指标作为评价因子。

2) 明确单项评价因子评分值^[40]。各单项评价因子按地表水、地下水对应的 5 类标准进行评分。各单项评价因子的评分值 F_i 为 0、1、3、6 和 10 时分别对应 I、II、III、IV 和 V 类质量类别^[41]。

3) 确定水质综合指数 F_N , 计算公式为

$$F_N = \sqrt{\frac{F_{i, \text{avg}}^2 + F_{i, \text{max}}^2}{2}} \quad (2)$$

式中: F_N 为内梅罗污染指数; $F_{i, \text{avg}}$ 为 F_i 的平均值; $F_{i, \text{max}}$ 为 F_i 中最大值。

4) 进行地下水质量分级。地下水水质按 F_N 值分类, F_N 值的取值范围为 <0.80 、 $0.80 \sim 2.50$ 、 $2.50 \sim 4.25$ 、 $4.25 \sim 7.20$ 和 >7.20 时, 分别对应地下水 I、II、III、IV 和 V 类质量类别。

指标超标率按式(3)计算:

$$S = \frac{n_i}{n_j} \times 100\% \quad (3)$$

式中: S 为超标率; n_i 为超标样本数; n_j 为监测样本数。

1.3.2 健康风险评估

根据世界卫生组织(WHO)公布的致癌物清单, 碘是一种非致癌物, 因此本研究主要关注碘的非致癌风险潜力。饮用水源中的碘主要通过饮用过量摄入对人类健康构成风险^[42]。饮用摄入的非致癌风险评估采用美国环境保护署推荐的人体健康风险评估模型^[43], 人群根据生理和行为差异分为儿童、成人女性和成人男性, 使用公式(4)^[44]和(5)^[45]计算各年龄组计算每日摄入量(estimated daily intake)和碘的非致癌风险(hazard quotient)。

$$D_i = \frac{\rho_i C_d}{B_w}; \quad (4)$$

$$Q_i = \frac{D_i}{K_i} \quad (5)$$

式中: D_i 为各年龄组目标污染物预计摄入量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); ρ_i 为饮用水中目标污染物的质量浓度(mg/L); C_d 为饮用水的平均摄入量, 儿童、成年女性、成年男性分别取 0.7、1.5、1.5 $\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$; B_w 为平均体重, 儿童、成年女性、成年男性分别取 15、55、75 kg ^[45]; Q_i 为非致癌风险值; K_i 为通过饮用水摄入

的污染物的参考剂量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), 碘的摄入参考剂量为 0.01 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[46]。当 $Q_i > 1$ 时, 非致癌风险超过可接受水平, 说明其可能对健康产生不利影响。

2 结果与讨论

2.1 浅层地下水水化学特征

图 3 为研究区地下水水化学指标分析结果。由图 3a—c 可知: 研究区浅层地下水 pH 值为 4.85~7.67, 平均值为 6.47, 其中 J1、J2 和 J6 水样 pH 分别为 6.09、4.85 和 4.85, 均超出《生活饮用水水源水质标准》(CJ 3020—93)^[37] 中的 II 类标准的阈值(6.5~8.5); $\rho(\text{TDS})$ 值为 146.09~385.11 mg/L , 平均值为 280.56 mg/L (阈值 1 000 mg/L); $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 为 0.12~1.17 mg/L , 平均值为 0.55 mg/L (阈值 6 mg/L)。 $\rho(\text{TDS})$ 和 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 均达标, 研究区浅层地下水总体上呈弱酸性低溶解性总固体特征。

由图 3d—k 可知: 主要的阳离子平均质量浓度由高到低为 Ca^{2+} (45.08 mg/L)、 Na^+ (11.47 mg/L)、 K^+ (6.48 mg/L)、 Mg^{2+} (2.39 mg/L), Ca^{2+} 是水中 TDS 的主要成分; 主要的阴离子平均质量浓度由高到低为 HCO_3^- (121.06 mg/L)、 SO_4^{2-} (27.81 mg/L)、 Cl^- (20.50 mg/L)、 NO_3^- -N (7.20 mg/L)。其中: $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为 8.12~59.39 mg/L , $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 11.38~38.96 mg/L , $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\rho(\text{Cl}^-)$ 均达标(阈值 250 mg/L); $\rho(\text{NO}_3^-$ -N) 为 0.08~24.86 mg/L , 超标率为 11% (阈值 20 mg/L)。

2.2 碘化物分布特征

采用 SPSS 27.0 对研究区 $\rho(\text{I}^-)$ 进行差异性分析, 空间变异性大小取决于变异系数(CV)值, 按照变异系数的划分等级, $\text{CV} < 10\%$ 为弱变异性, $10\% \leq \text{CV} < 100\%$ 为中等变异, $\text{CV} \geq 100\%$ 则为强变异性^[47]。研究区地表水 $\rho(\text{I}^-)$ 变异系数为 84.4%, 属于中等变异; 地下水 $\rho(\text{I}^-)$ 变异系数为 158.2%, 属于强变异。采用地统计学方法中的反距离插值法分别对研究区地表水及地下水中 $\rho(\text{I}^-)$ 进行空间插值分析(图 4), 研究区地表水和地下水 $\rho(\text{I}^-)$ 在空间分布上具有一致性。地表水 $\rho(\text{I}^-)$ 为 5~79 $\mu\text{g/L}$, 未超过高碘水源上限阈值 100 $\mu\text{g/L}$, 地表水 $\rho(\text{I}^-)$ 分布呈现出整体分散、西部较高的空间分布特征, 其中 $\rho(\text{I}^-)$ 最高点为 Y3 (79 $\mu\text{g/L}$) 和 W2 (74 $\mu\text{g/L}$)。浅层地下水源中碘化物的分布也呈现出整体分散、西部较高的空间分布特征, 浅层

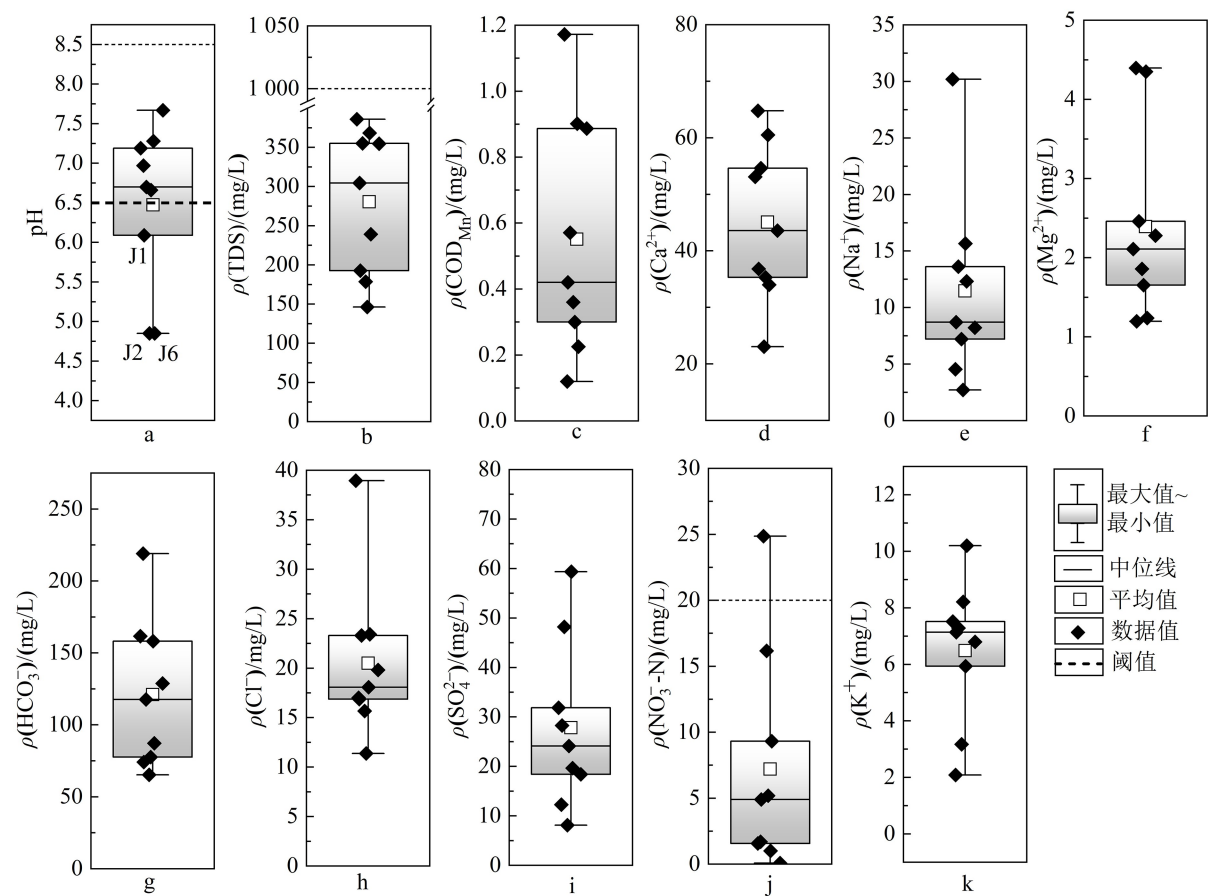


图 3 研究区地下水水化学指标分析结果

Fig.3 Analysis results of hydro-chemical indexes in the study area

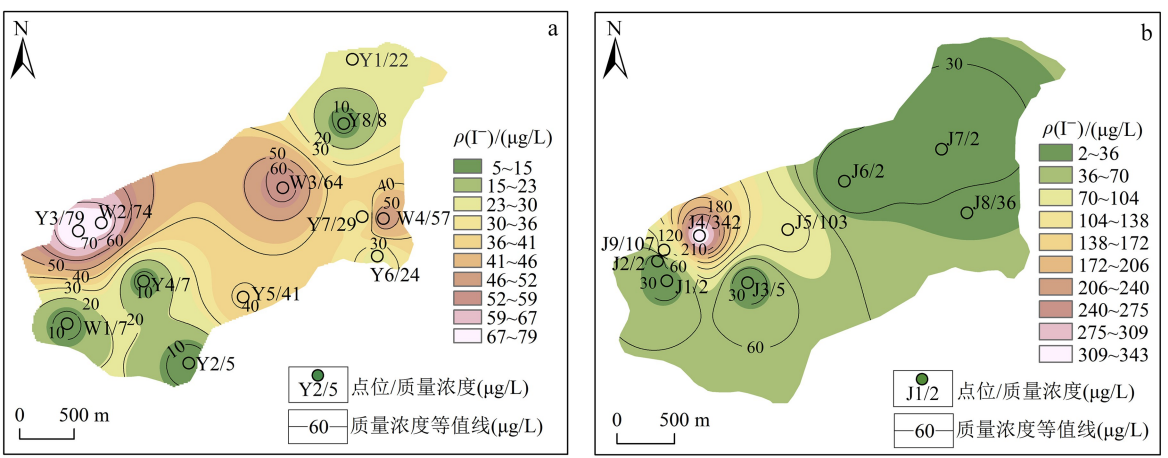


图 4 研究区地表水(a)和地下水(b)碘化物质量浓度空间分布

Fig.4 Iodide concentration spatial distribution of surface water (a) and groundwater (b) in the study area

地下水中 $\rho(I^-)$ 为 2~343 $\mu\text{g/L}$, 其中: J1、J2、J3、J6、J7 为缺碘型水源 ($\rho(I^-) < 10 \mu\text{g/L}$), 占比 55.6%, 在研究区均匀分布; J8 为适碘型水源, 占比 11.1%; J4、J5、J9 为高碘型水源 ($\rho(I^-) > 100 \mu\text{g/L}$), 占比 33.3%, 主要集中在研究区西部, 呈现出明显的聚集性。雷万杉等^[48]研究表明, 区域尺度(如大洲、国家和省)上, 地质背景、气候和地形因素对物质的分布至关重要, 在局部尺度(如县、乡和农田)

上,人类活动特别是农业活动的影响更为显著。现场调查得知,J4、J5、J9民井周边鱼塘均养殖桂花鱼,而聚维酮碘(PVP-I)作为消毒剂被广泛用于水产养殖中,推测浅层高碘地下水成因与聚维酮碘消毒剂的使用有关。已知聚维酮碘是单质碘与聚乙烯基吡咯烷酮的无定型络合物,碘在表面活性剂形成胶束中心而被运输,其中聚乙烯基吡咯烷酮作为有机载体,不仅能持续释放游离碘,还可充当碘的储存库^[49];此外,鱼塘淤泥通常富含大量有机质,淤泥中碘的吸收与有机质含量直接相关^[50]。有研究表明,添加到富含有机物土壤中的碘离子和碘酸盐会转化为碘的有机形式,并被强烈保留在土壤中^[51],而土壤环境中的pH、氧化还原电位(Eh)、铁铝(氢)氧化物、微生物等因素都对碘在土壤-地下水系统中的迁移吸附产生重要影响^[52-55]。因此,推测研究区地表水Y3和浅层地下水J4、J5、J9中 $\rho(\text{I}^-)$ 较高的原因与频繁使用聚维酮碘消毒剂的渔业活动的有关。而鱼塘未检出超高质量浓度碘化物的原因则可能是聚维酮碘稳定性受温度、光照、pH、有机质等因素影响^[56-58],高温强光照条件以及鱼塘碱性环境($\text{pH}_{\text{mean}} = 8.01$)使得聚维酮碘稳定性变差,从而在短时间内释放出大量的游离碘,释放后游离碘在水中发生歧化反应最终产生大量的 I^- 和 IO_3^- 。Fuge等^[59]研究表明,在酸性还原条件下,游离碘以稳定态的碘化物(I^-)的形式存在,在碱性氧化条件下,游离碘转化为更稳定的碘酸盐(IO_3^-)形式,而鱼塘中长期运行的增氧设备使得鱼塘氧化还原电位(Eh)介于91~197 mV之间;因此,鱼塘在碱性氧化条件下均未检出超高质量浓度碘化物。

由图2可知,地下水点位J5、J9周边土地利用类型主要为城镇用地,J4中 $\rho(\text{I}^-)$ 最高值($343 \mu\text{g/L}$)出现在W2污水处理池附近;结合现场调查得知,W2污水处理设施已停运但仍有污水排出,且周边建有垃圾回收站,因此,推测J4超高 $\rho(\text{I}^-)$ 可能与周边含碘污水排放和垃圾渗滤液的渗入有关。

2.3 地下水碘化物来源

2.3.1 碘化物与水化学指标的相关性分析与主成分分析

斯皮尔曼相关性分析(图5)结果显示, SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 COD_{Mn} 、 Na^+ 、 I^- 为水中离子的主要成分,其质量浓度都与 $\rho(\text{TDS})$ 呈正相关关系,其中: $\rho(\text{I}^-)$ 与 $\rho(\text{TDS})$ 呈强相关关系($r^2 \geq 0.8$, r 为相关系数),表明环境中的蒸发、浓缩作用

促进了 I^- 的富集; $\rho(\text{I}^-)$ 与 $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Mg}^{2+})$ 、 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 呈较强正相关关系($0.6 \leq r^2 < 0.8$),说明 I^- 可能与这些离子具有共同的来源。已有研究^[60]表明,蒸发岩盐溶解、海水入侵和城镇化伴随的污水泄漏可为地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 I^- 提供来源;此外,有报道^[24, 61]表明矿物风化和溶解有助于地下水中碘的富集,碳酸盐岩性地区的碘含量相比非碳酸盐岩性地区更丰富。由相关性分析(图5)可知, $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 和pH值呈较强正相关关系,也与地下水还原因子 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 呈弱正相关关系($0 < r^2 \leq 0.3$);说明地下水中的 HCO_3^- 控制着pH值变化,二者共同反映了浅层地下水在弱碱性还原环境下有利于高碘地下水的赋存。此外, $\rho(\text{I}^-)$ 与 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 呈较强正相关关系,说明二者可能具有共同的来源;这与大同盆地地下水中碘的来源解析结果相似,即地下水环境沉积的有机物汇集了大量的碘,这些有机物中的碘又成为地下水中的来源^[62]。

根据水源类型将样品分为地表水(鱼塘、污水池)和地下水类型。通过运用主成分分析法(PCA)进一步对碘的来源进行分析。通常条件下,碘的来源包含岩石的浸出、土壤雨水的淋溶以及受人类生产生活的影 响^[63]。如图6a所示,地表水中 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 与 $\rho(\text{I}^-)$ 均投影于主成分1(PC1)的正半轴,且距离 I^- 较近,表明 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 与 $\rho(\text{I}^-)$ 呈正相关关系,而 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 又与频繁的农业活动有关^[64-66];说明农业活动是地表水 I^- 的主要来源之一。

地下水源的主成分分析(图6b)中,PC1的方差贡献率为47.327%(表1),pH值、 $\rho(\text{TDS})$ 与 $\rho(\text{I}^-)$ 在PC1上均为正载荷,pH与 $\rho(\text{I}^-)$ 呈正相关关系;说明pH值影响着 $\rho(\text{I}^-)$ 的大小,在酸性较强的环境中, I^- 的氧化速度加快,导致 I^- 损失加大,这与黄适尔等^[42]研究结果一致。此外,也有研究^[25]表明,地下水沉积物在弱碱性环境下会降低对 I^- 的吸附能力,从而促进 I^- 释放迁移至水相。主成分分析(表1)显示,在PC1中, $\rho(\text{TDS})$ 、pH、 $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{DO})$ 、 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 、EC、 $\rho(\text{I}^-)$ 荷载较大。有研究^[67]表明,珠江三角洲沿海地区富含碳酸盐的岩石通常富含碘有机质,研究区浅层地下水主要为重碳酸型水;表明弱碱性还原条件下,研究区孔隙含水层沉积地层中富碘有机质的降解导致地下水中 I^- 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 HCO_3^- 富集^[61]。此外,也有研究^[60, 68]指出,村镇还原性污

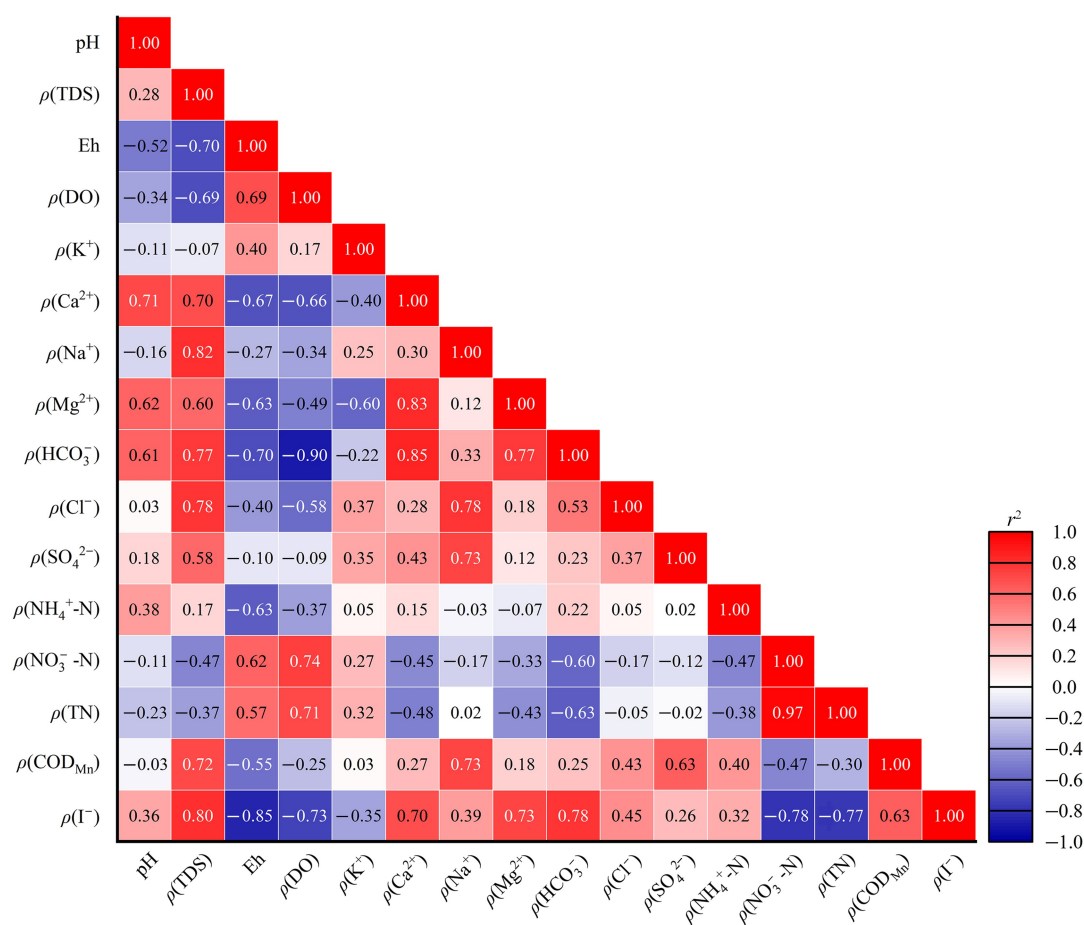


图 5 研究区碘化物与水化学指标斯皮尔曼相关性分析

Fig.5 Spearman correlation analysis of iodide and hydro-chemical index in the study area

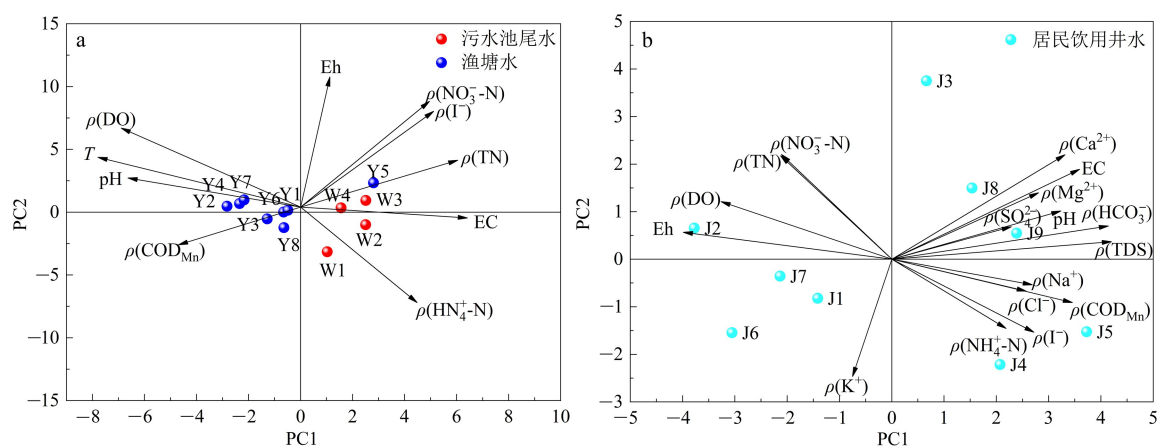


图 6 研究区地表水(a)和地下水(b)水化学指标与碘化物的主成分分析结果

Fig.6 Principal component analysis of hydro-chemical index and iodide of surface water (a) and groundwater (b) in the study area

水通常含有较高质量浓度的 I^- 和 NH_4^+-N , 而还原性污水中化粪池废水以及生活污水的泄漏是地下水中的 NH_4^+-N 和 I^- 的来源之一。研究区地下水 J4 ($\rho(\text{I}^-) = 343 \mu\text{g/L}$)、J5 ($\rho(\text{I}^-) = 103 \mu\text{g/L}$) 和

表 1 研究区浅层地下水主要离子主成分因子载荷

Table 1 Principal component analysis of main ions in shallow groundwater of study area

指标	主成分		
	PC1	PC2	PC3
Eh	-0.934 ^a	0.126	0.092
$\rho(\text{TDS})$	0.889 ^a	0.312	0.111
pH	0.861 ^a	-0.153	0.037
$\rho(\text{Ca}^{2+})$	0.819 ^a	0.053	0.505
$\rho(\text{HCO}_3^-)$	0.798 ^a	-0.192	0.461
$\rho(\text{DO})$	-0.765 ^a	0.197	0.110
$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$	0.752 ^a	0.327	-0.445
$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$	0.716 ^a	-0.173	-0.414
EC	0.686 ^a	0.476	0.478
$\rho(\text{I}^-)$	0.621 ^a	-0.313	-0.396
$\rho(\text{TN})$	-0.544	0.678 ^a	0.362
$\rho(\text{NO}_3--\text{N})$	-0.539	0.676 ^a	0.375
$\rho(\text{Na}^+)$	0.571	0.630 ^a	-0.319
$\rho(\text{Cl}^-)$	0.517	0.584 ^a	-0.318
$\rho(\text{SO}_4^{2-})$	0.481	0.539 ^a	0.124
$\rho(\text{Mg}^{2+})$	0.627	-0.261	0.680 ^a
$\rho(\text{K}^+)$	-0.104	0.436	-0.642 ^a
特征值	8.046	2.879	2.620
方差贡献率/%	47.327	16.934	15.412
累计贡献率/%	47.327	64.261	79.673

注:加上标 a 的为各主成分主要影响指标。

J9 ($\rho(\text{I}^-)=107\text{ }\mu\text{g/L}$)均为高碘地下水点位,污水处理池 W2 检出 $\rho(\text{I}^-)$ 较高,且 W2 点距离点位 J4 较近,此外现场调查发现,高碘地下水点位 J4 周边还建有垃圾填埋场;因此,J4 点位检出超高质量浓度的碘化物则有可能是污水处理池尾水和垃圾渗滤液共同作用的结果,而 J5、J9 位于 J4 周边,也可能受到 J4 高碘地下水迁移的影响。调查显示,近些年来沿海地区水产养殖业日渐发达,且河道人工挖沙现象越发普遍^[69],挖沙过程破坏了孔隙含水层,使得历史沉积层中富碘土壤淋溶解析,进而促使孔隙含水层中碘富集^[70-71],同时聚维酮碘作为有机高分子消毒剂也在 J5、J9 周边鱼塘被广泛使用;故 J5、J9 点位检出超高质量浓度的碘化物则有可能是 J4 高碘地下水的迁移与鱼塘富碘底泥的淋滤共同作用的结果。因此,PC1 代表弱碱性还原环境下,垃圾渗滤液和还原性富碘污水渗漏入渗以及鱼塘富碘土壤的

淋滤对研究区浅层高碘地下水的综合影响。

由研究区浅层地下水主要离子主成分分析(表 1)知,主成分 2(PC2)的方差贡献率为 16.934%, $\rho(\text{TN})$ 、 $\rho(\text{NO}_3--\text{N})$ 、 $\rho(\text{Na}^+)$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 在 PC2 荷载较大。其中, $\rho(\text{TN})$ 、 $\rho(\text{NO}_3--\text{N})$ 与频繁的农业活动有关, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 主要与珠江三角洲工业酸雨对浅层地下水的入渗有关^[72]。主成分 3(PC3)的方差贡献率为 15.412%, $\rho(\text{Mg}^{2+})$ 和 $\rho(\text{K}^+)$ 在 PC3 荷载较大。有调查^[60]发现,海水入侵可为地下水中的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 I^- 提供来源证明,珠江三角洲孔隙含水层曾发生过三次海水入侵;因此,PC2 和 PC3 代表农业活动、工业污染和海侵因素等综合因素对该区地下水化学组分的影响。 I^- 在 PC2 和 PC3 中荷载低,说明农业活动、工业污染和海水入侵对浅层地下水中碘的富集影响较小。

2.3.2 水化学控制因素

利用反映水化学组分特征的 Gibbs 图分析 $\rho(\text{Na}^+)$ 和 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 等水化学指标对碘来源的影响,可进一步研究碘来源与水化学控制因素的关系^[73-74]。水化学中阳离子的质量浓度比(图 7a)、阴离子的质量浓度比(图 7b)与地下水中总溶解量的关系能够综合反映地下水的水化学特征和组成,揭示地下水的主导因素。研究区高碘地下水 $\rho(\text{I}^-)$ 主要介于 103~343 $\mu\text{g/L}$,阳离子 $\rho(\text{Na}^+)/(\rho(\text{Na}^+)+\rho(\text{Ca}^{2+}))$ 为 0.07~0.36,阴离子 $\rho(\text{Cl}^-)/(\rho(\text{Cl}^-)+$

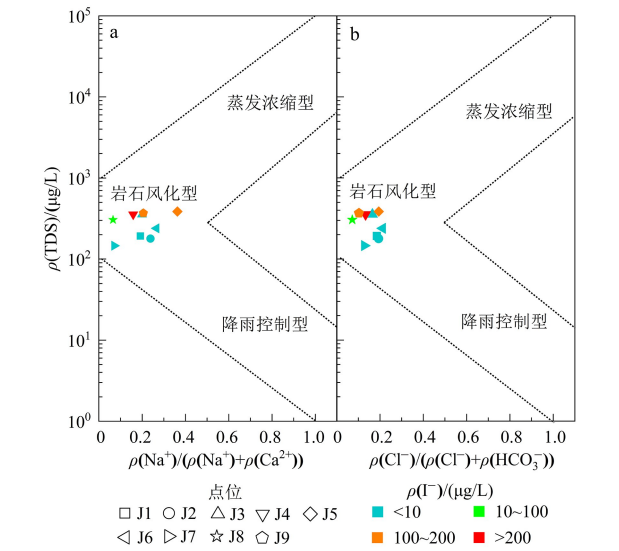


图 7 研究区高碘地下水化学组分 Gibbs 图

Fig.7 Gibbs graphs of hydro-chemical composition of high-iodine groundwater in the study area

$\rho(\text{HCO}_3^-)$ 为 $0.07\sim 0.21$, J4、J5、J9 分布在岩石风化区域,水化学驱动因素受地质因素影响较大,其主要受岩石风化作用控制。从图 7a 可知,相较于其他点位(J1、J2、J3、J6、J7、J8), $\rho(\text{I}^-)$ 质量浓度较高的 J4、J5 和 J9 受到的蒸发、浓缩作用更强($\rho(\text{TDS})$ 值更大);说明蒸发浓缩作用可能对水中 I^- 的富集也起到了一定作用。

2.3.3 浅层高碘地下水化学特征

Piper 三线图可以反映水体中主要离子组成的变化,从而反映水化学的组成特征^[75]。如图 8 所示,研究区浅层地下水水化学类型主要可分为 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{HCO}_3^-$, $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{HCO}_3^-$ 2 种类型。研究区浅层地下水处于补给-径流区,水化学类型以 HCO_3^- 占绝对优势,说明从补给区到排泄区地下水化学类型通常呈现从 $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$ 变化的规律,这与朱海勇等^[76] 研究结果相符。研究区浅层地下水总体上呈弱酸性低溶解性总固体特征(图 8),阳离子以 Ca^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 为主,除 J6 为 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{HCO}_3^-$ 水化学类型外,其余的点位都集中在第 2 区域,都属于低溶解性总固体 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{HCO}_3^-$ 为主导的水化学类型。民井 J2、J6 常年敞口开放,其浅层地下水酸化明显可能受酸雨入渗补给影响。

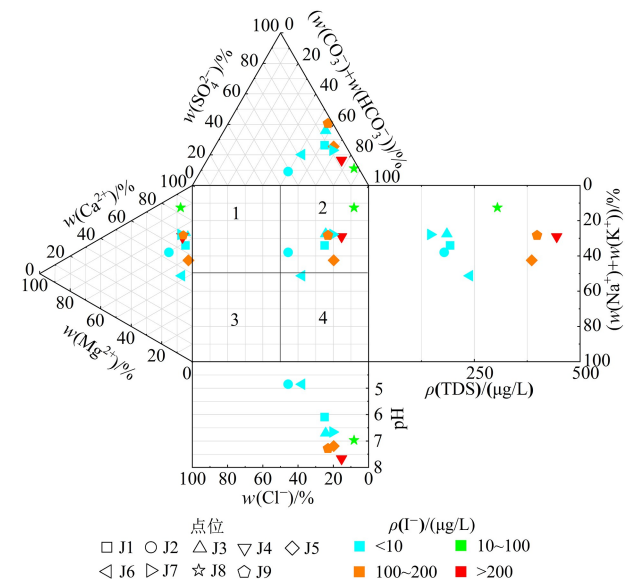


图 8 研究区不同类型水源水化学特性的 Piper 图
Fig.8 Piper diagrams of different types water source hydro-chemistry characteristic in the study area

如图 9a 所示,研究区地下水 pH 值范围为 $4.85\sim 7.67$, J4、J5、J9 高碘地下水 pH 范围在 $7.19\sim 7.67$ 之间,为弱碱性。 I^- 易被含水介质中带正电的物质吸附^[77-78], pH 值的增大会使胶体和黏土矿物带更多负电荷,降低对 I^- 的吸附^[79-80],所以当 $\text{pH} > 7.0$ 时(图 9a),地下水中 $\rho(\text{I}^-)$ 明显升高。相较于其他点位, J4、J5、J9 高碘地下水中 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 均较高(图 9b、c),而 $\rho(\text{DO})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 和 Eh 均较低(图 9d—f)。研究区地下水 Eh 集中于 $-43\sim 286$ mV,变化幅度较大; J4、J5、J9 高碘地下水 Eh 均小于 0(图 9e),范围在 $-43\sim -11$ mV 之间,研究区地下水 J1、J2、J3、J6、J7 和 J8 属于偏氧化水(图 9e), J4、J5 和 J9 属于偏还原水,厌氧还原环境不利于氧化态的 IO_3^- 形成^[81], I^- 是研究区高碘地下水中稳定存在的碘形态。综上所述,氧化还原环境和 pH 值是影响研究区地下水中 $\rho(\text{I}^-)$ 高低的重要因素,弱碱性还原环境有利于地下水中碘的富集。

2.4 水质污染评价

目前,相关研究多采用单因子指数法、模糊综合评价法和内梅罗综合指数法等进行水质评价,或采用美国环保署(USEPA)健康风险评估(HHRA)模型进行人类健康风险评价,而将水质评价及健康风险评价相结合来对水质进行综合评价的研究较少。将水质评价与健康风险评价相结合,可以更全面地了解水环境质量以及地下水作为饮用水的安全性,也可为地下水污染防治和饮用水风险管理提供科学依据^[82]。因此,本研究先采用单因子污染指数法和内梅罗综合指数法分别对研究区地表水和地下水的 pH 值、 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 、 $\rho(\text{DO})$ 、 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 、 $\rho(\text{I}^-)$ 和 $\rho(\text{TDS})$ 进行单项评价和水质整体评价(表 2、3);然后将水质评价与健康风险评价相结合,通过人类健康风险评估模型评估研究区居民饮用摄入碘的非致癌风险。

2.4.1 地表水水质污染特征

地表水水质污染指数评价结果(表 2)表明,碘化物因子均符合《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[36] III 类标准, pH、 $\rho(\text{DO})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 、 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 因子存在超标。研究区超标指标的超标率(表 3)显示,地表水中 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 、 $\rho(\text{DO})$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 、pH 和 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 超标率由大到小分别为 75.0%、58.3%、50.0%、33.3%、25.0%、8.3%。由表 2 可知:

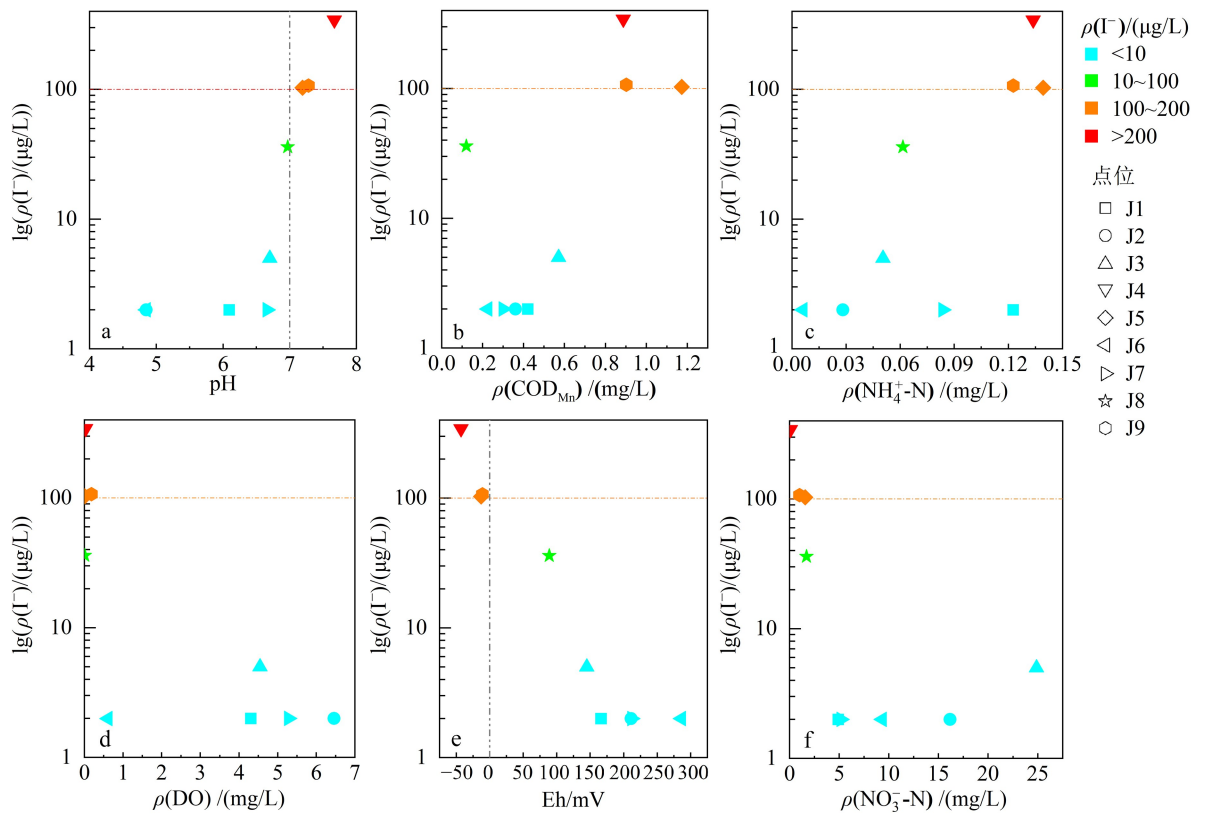


图 9 研究区高碘地下水 $\rho(\text{I}^-)$ 与 pH 、 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、 $\rho(\text{DO})$ 、 Eh 、 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 的关系

Fig.9 Relationship between $\rho(\text{I}^-)$ and pH , $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$, $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$, $\rho(\text{DO})$, Eh , $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ in the study area

表 2 研究区地表水水质污染指数评价结果

Table 2 Evaluation results of contamination index method of surface water in the study area

采样 点位	单因子污染指数							内梅罗 污染指数	地表水 质量类别	质量类别 总占比/%
	pH	$\rho(\text{DO})$	$\rho(\text{TN})$	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$	$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$	$\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$	$\rho(\text{I}^-)$			
Y1	0.48	0.52	0.49	0.37	1.57	0.01	0.28	1.17	Ⅱ	25.0
Y3	0.58	0.01	0.83	0.32	3.31	0.01	0.09	2.40	Ⅱ	
Y6	0.42	0.08	1.12	0.24	2.69	0.25	0.30	1.97	Ⅱ	
Y2	1.43	4.55	0.49	0.41	1.46	0.01	0.06	3.33	Ⅲ	58.3
Y4	1.28	4.55	1.75	0.95	3.00	0.33	0.09	3.44	Ⅲ	
Y5	0.60	3.08	4.63	0.38	1.57	2.87	0.51	3.55	Ⅲ	
Y7	1.23	3.85	0.62	0.18	1.74	0.07	0.36	2.84	Ⅲ	
Y8	0.06	5.44	1.83	2.80	4.29	0.01	0.10	4.12	Ⅲ	
鱼塘均值	0.76	2.76	1.47	0.71	2.45	0.45	0.22	2.85		
W3	0.29	3.38	2.46	3.38	0.09	0.58	0.8	2.63	Ⅲ	16.7
W4	0.05	5.28	0.42	0.26	0.21	0.13	0.71	3.80	Ⅲ	
W1	0.04	5.96	1.97	5.05	1.57	0.02	0.09	4.47	Ⅳ	
W2	0.27	3.36	3.67	6.56	0.15	0.38	0.13	4.86	Ⅳ	
污水池 均值	0.56	3.34	1.69	1.74	1.80	0.39	0.29			

注：Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ分别代表地表水质量类别为良好、较好、较差。

表 3 研究区超标指标的超标率

Table 3 Exceedance rate of exceedance index in study area				
检测指标	鱼塘超标率/%	污水池超标率/%	地表水总超标率/%	地下水总超标率/%
$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$	12.5	75.0	33.3	0
$\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$	12.5	0	8.3	11.1
$\rho(\text{TN})$	50.0	75.0	58.3	0
$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$	100.0	25.0	75.0	0
pH	37.5	0	25.0	33.3
$\rho(\text{I}^-)$	0	0	0	33.3
$\rho(\text{DO})$	25.0	100.0	50.0	0

W1 和 W2 地表水质量类别为Ⅳ类水,Ⅳ类水占比为 16.7%,水质较差(仅讨论最低水质类别);鱼塘单因子污染指数均值>1 的有 $\rho(\text{DO})$ 、 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 和 $\rho(\text{TN})$ 。其中:鱼塘 $\rho(\text{DO})$ 普遍较高的原因可能是,氧气泵或其他氧气供应设备过于强劲,导致水中氧气浓度升高;并且现场在采样时发现鱼塘存在大量藻类植物,藻类在白天进行光合作用时会产生大量氧气。 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 超标是因为鱼塘中的代谢产物和残饵是传统水产养殖模式环境中有机质污染负荷和 $\rho(\text{TN})$ 超标的主要存在形式^[83],益生菌的施用次数也是 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 较高的重要影响因素之一^[40];此外,陈旧的鱼塘富含有机质的淤泥过厚,内源沉积物释放也很可能是造成 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 居高不下的原因。

2.4.2 地下水水质污染特征

地下水水质污染指数评价结果(表 4)表明, $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 、 $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ 均符合《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)^[38] Ⅲ类标准。表 4 内梅罗污染指数计算结果表明:J7、J8 地下水质量类别为Ⅰ类,共占比 22.2%;J1、J3、J5、J9 地下水质量类别为Ⅱ类,共占比 44.5%;J2、J4、J6 地下水质量类别为Ⅲ类,共占比 33.3%,整体水质较好。由表 3 可知,pH、 $\rho(\text{I}^-)$ 和 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 因子存在超标,pH、 $\rho(\text{I}^-)$ 和 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 超标率由大到小分别为 33.3%、33.3%、11.1%。表 4 单因子污染指数 pH、 $\rho(\text{I}^-)$ 均值分别为 1.83 和 0.89,均值较高,超标情况较严重,超标率均为 33.3%。此外 J2 和 J6 的 pH 现场测得均为 4.85,统计结果^[84] 表明,1982—2007 年珠江三角洲地区降水 pH 值平均介于 4.48~5.92,且呈逐年下降的态势;而 J2 和 J6 位于研究区水文地质单元补给区,降雨的影响可能使得补给区的 pH 整体呈偏酸性,而其他位于径流区的点位 pH 未超标原因可能是地下水从补给区到排泄区的流动过程中跟地层间发生反应,酸性被中和^[85]。

2.4.3 健康风险评估结果

人类健康风险评估按照行为和生理差异将人群分为儿童、成年女性和成年男性。通过模型评估居民摄入碘的非致癌风险,结果如图 10 所示。由图 10 可知:研究区非致癌风险值(Q_i)最高人群出现在儿童中,儿童的 Q_i 介于 0.010~1.601 之间,其中 J4 点

表 4 研究区地下水水质污染指数评价结果

Table 4 Evaluation results of contamination index method of groundwater in the study area								
采样 点位	单因子污染指数					内梅罗 污染指数	地下水 质量类别	质量类别总 占比/%
	pH	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$	$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$	$\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$	$\rho(\text{I}^-)$			
J7	0.68	0.08	0.05	0.26	0.03	0.51	Ⅰ	22.2
J8	0.05	0.06	0.02	0.08	0.45	0.33	Ⅰ	
J1	2.30	0.12	0.07	0.24	0.03	1.67	Ⅱ	44.5
J3	0.60	0.05	0.10	1.47	0.06	1.09	Ⅱ	
J5	1.13	0.14	0.20	0.08	1.55	1.18	Ⅱ	
J9	1.76	0.12	0.15	0.05	1.63	1.35	Ⅱ	
J2	4.17	0.03	0.06	0.81	0.03	3.04	Ⅲ	33.3
J4	1.63	0.13	0.15	0.01	4.16	3.06	Ⅲ	
J6	4.17	0.01	0.04	0.47	0.03	3.02	Ⅲ	
均值	1.83	0.08	0.09	0.39	0.89			

注:Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ分别代表地下水质量类别为优、良好、较好。

位的 Q_i 超过允许的限值($Q_i=1.0$),说明该点位饮用水源对儿童存在非致癌风险;成年女性的 Q_i 值区间为0.050~0.935,成年男性的 Q_i 值区间为 0.010~0.686,均低于允许的限值;成年男性的 Q_i 平均值(0.134)与成年女性的 Q_i 平均值(0.182)均低于儿童的 Q_i 平均值(0.312),说明饮用水中的 $\rho(I^-)$ 不会通过饮用的途径对成年女性和成年男性构成非致癌风险。因此,在高碘地下水的治理修复方面,建议加强对民井 J4 $\rho(I^-)$ 的常规监控,增加除碘设施,还可构建新型材料以增加碘的吸附性能。例如,米生雍等^[86]研究表明,异喹啉修饰金属有机骨架配合物通过提高对 CO_2 的吸附量,选择性地分离甲烷中的 CO_2 ,进而可对溶液中的碘产生良好的吸附性能。

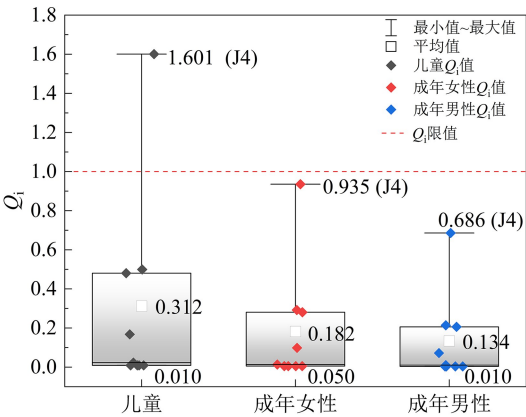


图 10 研究区饮用水源中碘化物对不同人群的非致癌风险值

Fig.10 Q_i of iodide in rural drinking water sources for different populations in the study area

3 结论

1)研究区浅层地下水水化学类型主要为 $Ca^{2+} \cdot HCO_3^-$ 和 $Ca^{2+} \cdot Na^+ \cdot HCO_3^-$ 。研究区 $\rho(I^-)$ 为 2~343 $\mu g/L$,地表水和浅层地下水 $\rho(I^-)$ 在空间分布上存在一致性,呈现出整体分散、西部较高的空间分布特征。其中:地表水源(鱼塘、污水处理池) $\rho(I^-)$ 均未超标(阈值 100 $\mu g/L$), $\rho(I^-)$ 较高点位 Y2(79 $\mu g/L$)和 W2(74 $\mu g/L$)均分布在研究区西部。9 个浅层地下水点位中,有 3 个点位(J4、J5、J9)为高碘型水源($\rho(I^-)>100 \mu g/L$),占比为 33.3%,主要集中在研究区西部,呈现出明显的聚集性;有 1 个点位(J8)为适碘型水源,占比 11.1%,分布于研究区东部;有 5 个点位(J1、J2、J3、J6、J7)为缺碘型水

源($\rho(I^-)<10 \mu g/L$),占比为 55.6%,在研究区均匀分布。

2)相关性分析和主成分分析表明,弱碱性还原环境有利于碘的赋存,研究区西部地下水中 I^- 富集可能源于孔隙含水层沉积地层中富碘有机质的降解,村镇居民还原性污水泄漏是地下水中的 I^- 的重要来源之一;此外,鱼塘富碘底泥土壤的淋滤可能是研究区浅层高碘地下水的另一重要来源。

3)内梅罗污染指数计算结果表明:研究区地表水中Ⅳ类水为较差类别,占比 16.7%,其中,COD_{Mn}和 TN 污染最为严重;地下水整体水质为Ⅲ类及以上类别,整体水质较好,部分点位 pH、碘化物污染较为严重。

4)研究区 J4 点位的 Q_i 超过允许的限值($Q_i=1.0$),该点位饮用水源对儿童存在非致癌风险,若长期饮用会对儿童健康带来潜在威胁,应引起重视。成年女性和成年男性不会通过饮用途径造成摄入碘化物的非致癌风险。

参考文献(References):

[1] 王贵玲,陈德华,蔺文静,等.中国北方地区地下水资源的合理开发利用与保护[J].中国沙漠,2007,27(4):684-689.
Wang Guiling, Chen Dehua, Lin Wenjing, et al. Reasonable Exploitation and Utilization of Groundwater Resource in North China[J]. Journal of Desert Research,2007,27(4):684-689.

[2] 赖健,张琳.浅谈广东省地下水监测现状[J].环境,2012,35(增刊 1):111.
Lai Jian, Zhang Lin. Discussion on the Status of Groundwater Monitoring in Guangdong Province[J]. Environmental,2012,35(Sup.1):111.

[3] Hang Z J, Luo G Z, Wang Z, et al. Study on Sustainable Utilization of Groundwater in North China Plain[J]. Resources Science,2009,31(3):335-360.

[4] Andersen S, Guan H, Teng W, et al. Speciation of Iodine in High Iodine Groundwater in China Associated with Goitre and Hypothyroidism[J]. Biological Trace Element Research,2009,128(2):95-103.

[5] Li J, Wang Y, Xie X, et al. Hydrogeochemistry of High Iodine Groundwater: A Case Study at the Datong Basin, Northern China [J]. Environmental Science: Rocesses & Impacts,2013,15(4):848-859.

[6] Li J, Wang Y, Xue X, et al. Mechanistic Insights into Iodine Enrichment in Groundwater During the

- Transformation of Iron Minerals in Aquifer Sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 745: 140922.
- [7] Wei W, Nghiem A, Ma R, et al. Factors Controlling Iodine Enrichment in a Coastal Plain Aquifer in the North Jiangsu Yishusi Plain, China [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2021, 243: 103894.
- [8] Voutchkova D D, Ernstsens V, Hansen B, et al. Assessment of Spatial Variation in Drinking Water Iodine and Its Implications for Dietary Intake: A New Conceptual Model for Denmark [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 493(15): 432 - 444.
- [9] Azzakhnini I, Abdelouas A. Iodine Content in Groundwater of North Eastern Morocco and Its Relation with the Incidence of Goiter [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 13: 1151 - 1160.
- [10] Álvarez F, Reich M, Snyder G, et al. Iodine Budget in Surface Waters from Atacama: Natural and Anthropogenic Iodine Sources Revealed by Halogen Geochemistry and Iodine - 129 Isotopes [J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 68: 53 - 63.
- [11] Watts M J, Mitchell C J. A Pilot Study on Iodine in Soils of Greater Kabul and Nangarhar Provinces of Afghanistan [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2009, 31(4): 503 - 509.
- [12] Korobova E, Kolmykova L, Ryzhenko B, et al. Distribution and Speciation of Iodine in Drinking Waters from Geochemically Different Areas of Bryansk Region Contaminated After the Chernobyl Accident in Relation to Health and Remediation Aspects [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 184: 311 - 317.
- [13] 贾清珍, 张向东. 对新修订的《水源性高碘地区和高碘病区的划定》标准的解读 [J]. *中华地方病学杂志*, 2017, 36(3): 226 - 229.
- Jia Qingzhen, Zhang Xiangdong. Interpretation of the Newly Revised Standard of Demarcation of Water-Borne High Iodine Areas and High Iodine Disease Areas [J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2017, 36(3): 226 - 229.
- [14] Laurberg P, Pedersen I B, Knudsen N, et al. Environmental Iodine Intake Affects the Type of Nonmalignant Thyroid Disease [J]. *Thyroid*, 2001, 11(5): 457 - 469.
- [15] Hetzel B S. Iodine Deficiency Disorders [J]. *Lancet*, 1988, 331: 1386 - 1387.
- [16] Delange F. Risks and Benefits of Iodine Supplementation [J]. *The Lancet*, 1998, 351: 923 - 924.
- [17] Good World H O. Regional Office for the Eastern Mediterranean [J]. *Eastern Mediterranean Health Journal*, 2013, 27(2): 111 - 213.
- [18] Zimmermann M B, Andersson M. Global Perspectives in Endocrinology: Coverage of Iodized Salt Programs and Iodine Status in 2020 [J]. *European Journal of Endocrinology*, 2021, 185(1): R13 - R21.
- [19] Wong G, Brewer P G. The Marine Chemistry of Iodine in Anoxic Basins [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41(1): 151 - 159.
- [20] 庞园, 张明珠, 庞志研, 等. 广花盆地地下水水质评价及变化趋势分析 [J]. *水电能源科学*, 2017, 35(11): 40 - 43.
- Pang Yuan, Zhang Mingzhu, Pang Zhiyan, et al. Water Quality Assessment and Trend Analysis of Groundwater in Guanghua Basin [J]. *Water Resources and Power*, 2017, 35(11): 40 - 43.
- [21] 刘君科, 文俊, 支兵发. 广东中山地区地下水环境质量现状评价与分析 [J]. *地下水*, 2009, 31(4): 76 - 79.
- Liu Junke, Wen Jun, Zhi Bingfa. Evaluation & Analysis on Groundwater Environment Quality Status in Zhongshan Area in Guangdong Province [J]. *Ground Water*, 2009, 31(4): 76 - 79.
- [22] Shimamoto Y S, Takahashi Y, Terada Y. Formation of Organic Iodine Supplied as Iodide in a Soil-Water System in Chiba, Japan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2086 - 2092.
- [23] 吴飞, 王曾祺, 童秀娟, 等. 我国典型地区浅层高碘地下水分布特征及其赋存环境 [J]. *水资源与水工程学报*, 2017, 28(2): 99 - 104.
- Wu Fei, Wang Zengqi, Tong Xiujuan, et al. The Distribution Characteristics and Storage Environments of Rich Iodine in Shallow Groundwater of Typical Areas in China [J]. *Journal of Water Resources and Water*, 2017, 28(2): 99 - 104.
- [24] Zhang Y, Chen L, Cao S, et al. Iodine Enrichment and the Underlying Mechanism in Deep Groundwater in the Cangzhou Region, North China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(9): 10552 - 10563.
- [25] 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 等. 快速城镇化三角洲地区高碘地下水赋存特征及驱动因素: 以珠江三角洲为例 [J]. *环境科学*, 2022, 43(1): 339 - 348.
- Lü Xiaoli, Liu Jingtao, Han Zhantao, et al. Geochemical Characteristics and Driving Factors of

High-Iodine Groundwater in Rapidly Urbanized Delta Areas: A Case Study of the Pearl River Delta [J]. Environmental Science, 2022, 43(1): 339–348.

[26] 詹志薇. 珠江三角洲典型地区地下水有机污染物环境影响及其脆弱性评价[D]. 广州: 华南农业大学, 2016.

Zhan Zhiwei. Environmental Impacts and Vulnerability Assessment of Organic Pollutants in Ground Water in the Typical Area of Pearl River Delta [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016.

[27] 丁紫荣. 珠三角地区典型污染源及地下水中药物与个人护理品的分布特征研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2015.

Ding Zirong. Occurrence and Distribution of Pharmaceutical and Personal Care Products in Typical Pollution Sources and Groundwater in the Pearl River Delta [D]. Changsha: Hunan Normal University, 2015.

[28] 程新伟, 孙继朝. 珠江三角洲地区酸性地下水分布特征及其影响因素研究[J]. 地下水, 2017, 39(5): 25–27.

Cheng Xinwei, Sun Jichao. Study on Distribution Characteristics of Acid Groundwater and Its Influencing Factors in the Pearl River Delta [J]. Ground Water, 2017, 39(5): 25–27.

[29] Tang Q, Xu Q, Zhang F, et al. Geochemistry of Iodine-Rich Groundwater in the Taiyuan Basin of Central Shanxi Province, North China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 135(6): 117–123.

[30] Li J, Wang Y, Guo W, et al. Iodine Mobilization in Groundwater System at Datong Basin, China: Evidence from Hydrochemistry and Fluorescence Characteristics[J]. Science of the Total Environment, 2014, 468(15): 738–745.

[31] Huang G, Liu C, Li L, et al. Spatial Distribution and Origin of Shallow Groundwater Iodide in a Rapidly Urbanized Delta: A Case Study of the Pearl River Delta[J]. Journal of Hydrology, 2020, 585: 124860.

[32] 水质采样技术指导: HJ 494—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.

Water Quality Guidance on Sampling Techniques: HJ 494—2009[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009.

[33] 水质样品的保存和管理技术规定: HJ 493—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.

Water Quality Technical Regulation of the Preservation and Handling of Samples: HJ 493—2009 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009.

[34] 国家环保局本书编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

China Environmental Protection Bureau Book Compilation Committee. Methods for Monitoring and Analysis of Water and Wastewater [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1989.

[35] 淡水池塘养殖水排放要求: SC/T 9101—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

Requirement for Water Discharge from Freshwater Aquaculture Pond: SC/T 9101—2007 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.

[36] 地表水环境质量标准: GB 3838—2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

Environmental Quality Standards for Surface Water: GB 3838—2002 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.

[37] 生活饮用水水源水质标准: CJ 3020—93[S]. 北京: 华文出版社, 1993.

Water Quality Standard for Drinking Water Sources: CJ 3020—93[S]. Beijing: Sino-Culture Press, 1993.

[38] 地下水质量标准: GB/T 14848—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

Standard for Ground Water Quality: GB/T 14848—2017 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.

[39] 李晓航, 张飞, 王娟, 等. 秋季艾比湖流域水质综合分析与评价[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(6): 588–593.

Li Xiaohang, Zhang Fei, Wang Juan, et al. Analysis and Assessment of Water Quality of Ebinur Lake Basin in Autumn [J]. Environmental Pollution & Control, 2017, 39(6): 588–593.

[40] 杨坤, 胡星明, 卢文轩. 巢湖流域水产养殖尾水水质分析与评价[J]. 生物学杂志, 2023, 40(1): 85–90.

Yang Kun, Hu Xingming, Lu Wenxuan. Analysis and Evaluation of Water Quality of Aquaculture Tail Water of Chaohu Lake Basin [J]. Journal of Biology, 2023, 40(1): 85–90.

[41] 陈绮, 庞园. 两种水质评价方法在广州市从化区地下水水质评价中的应用[J]. 人民珠江, 2016, 37(7): 78–81.

Chen Qi, Pang Yuan. Application of Two Kinds of Water Quality Evaluation Methods for Groundwater of Conghua District in Guangzhou City [J]. Pearl River, 2016, 37(7): 78–81.

[42] 黄适尔, 边睿, 郭加汛, 等. 山东、安徽省村镇饮用水源

- 中碘化物的分布、来源及存在的健康风险[J].环境科学学报,2022,42(12):104-113.
- Huang Shier, Bian Rui, Guo Jiayun, et al. Distribution, Sources and Health Risks of Iodide in Rural Drinking Water Sources in Shandong and Anhui Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42 (12): 104-113.
- [43] Li P, He X, Li Y, et al. Occurrence and Health Implication of Fluoride in Groundwater of Loess Aquifer in the Chinese Loess Plateau: A Case Study of Tongchuan, Northwest China [J]. Exposure and Health, 2019, 11(2): 95-107.
- [44] Li D, Gao X, Wang Y, et al. Diverse Mechanisms Drive Fluoride Enrichment in Groundwater in Two Neighboring Sites in Northern China [J]. Environmental Pollution, 2018, 237: 430-441.
- [45] Xiao Y, Hao Q, Zhang Y, et al. Investigating Sources, Driving Forces and Potential Health Risks of Nitrate and Fluoride in Groundwater of a Typical Alluvial Fan Plain[J]. Science of the Total Environment, 2022, 802: 149909.
- [46] He X, Li P, Wu J, et al. Poor Groundwater Quality and High Potential Health Risks in the Datong Basin, Northern China: Research from Published Data [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2021, 43(2): 791-812.
- [47] 代述勇, 雷加强, 赵景峰, 等. 塔里木盆地南缘策勒绿洲区地下水 TDS 空间变异及水化学特征分析[J]. 中国沙漠, 2010, 36 (1): 8-18.
- Dai Shuyong, Lei Jiaqiang, Zhao Jingfeng, et al. Variation and Evolution of Groundwater Chemistry in the Middle and Lower Reaches of the Tarim River[J]. Journal of Desert Research, 2010, 36(1): 8-18.
- [48] 雷万杉, 林鑫, 段星星, 等. 土壤中硒元素来源和迁移作用研究现状[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2024, 54(1): 264-278.
- Lei Wanshan, Lin Xin, Duan Xingxing, et al. Source and Migration of Selenium in the Soil[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2024, 54(1): 264-278.
- [49] 郎铁咏, 王强, 刘兰娣, 等. 聚维酮碘溶液稳定性的研究[J]. 中国医院药学杂志, 2008, 28(17): 1523-1525.
- Lang Yiyong, Wang Qiang, Liu Landi, et al. Study on the Stability of Povidone Iodine Solution[J]. Chinese Journal of Hospital Pharmacy, 2008, 28 (17): 1523-1525.
- [50] Sheppard M I, Thibault D H. Chemical Behaviour of Iodine in Organic and Mineral Soils [J]. Applied Geochemistry, 1992, 7(3): 265-272.
- [51] Shimamoto Y S, Takahashi Y, Terada Y. Formation of Organic Iodine Supplied as Iodide in a Soil-Water System in Chiba, Japan[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(6): 2086-2092.
- [52] 曹寒, 张月, 金洁, 等. 土壤中碘的赋存形态及迁移转化研究进展[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 521-530.
- Cao Han, Zhang Yue, Jin Jie, et al. Iodine Speciation, Transportation, and Transformation in Soils: A Critical Review[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 521-530.
- [53] Duborská E, Urik M, Bujdoš M, et al. Influence of Physicochemical Properties of Various Soil Types on Iodide and Iodate Sorption[J]. Chemosphere, 2019, 214: 168-175.
- [54] Hong C, Weng H, Jilani G, et al. Evaluation of Iodide and Iodate for Adsorption-Desorption Characteristics and Bioavailability in Three Types of Soil [J]. Biological Trace Element Research, 2012, 146 (2): 262-271.
- [55] Qian K, Li J, Chi Z, et al. Natural Organic Matter-Enhanced Transportation of Iodine in Groundwater in the Datong Basin: Impact of Irrigation Activities [J]. Science of the Total Environment, 2020, 730: 138460.
- [56] 包亚明. 不同 pH 调节方法对聚维酮碘溶液稳定性的影响[J]. 黑龙江医药, 2008, 21(1): 62-63.
- Bao Yaming. Effect of Different pH Adjustment Methods on the Stability of Povidone Iodine Solution [J]. Heilongjiang Medicine Journal, 2008, 21(1): 62-63.
- [57] 邓永强, 邢启德, 孙阳阳, 等. 聚维酮碘的特性与临床应用[J]. 中华医院感染学杂志, 2016, 26(3): 627-629.
- Deng Yongqiang, Xing Qide, Sun Yangyang, et al. Properties and Clinical Applications of Povidone Iodine[J]. Chinese Journal of Nosocomiology, 2016, 26(3): 627-629.
- [58] 巴剑波, 刘玉明, 殷明, 等. 聚维酮碘特性及其制剂研究进展[J]. 中国消毒学杂志, 2010, 27(1): 67-69.
- Ba Jianbo, Liu Yuming, Yin Ming, et al. Research Progress of Povidone Iodine Properties and Preparations [J]. Chinese Journal of Disinfection, 2010, 27(1): 67-69.
- [59] Fuge R, Johnson C C. Iodine and Human Health, the Role of Environmental Geochemistry and Diet: A

- Review[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 63: 282 – 302.
- [60] 张昌延,何江涛,张小文,等.珠江三角洲高砷地下水赋存环境特征及成因分析[J]. *环境科学*, 2018, 39(8): 3631 – 3639.
- Zhang Changyan, He Jiangtao, Zhang Xiaowen, et al. Geochemical Characteristics and Genesis Analyses of High-Arsenic Groundwater in the Pearl River Delta [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(8): 3631 – 3639.
- [61] Korobova E. Soil and Landscape Geochemical Factors Which Contribute to Iodine Spatial Distribution in the Main Environmental Components and Food Chain in the Central Russian Plain[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010, 107(2): 180 – 192.
- [62] 赵仕琳,刘文静,孙丹阳,等.大同盆地地下水有机质对碘迁移转化的影响[J]. *地球科学*, 2023, 48(12): 4699 – 4710.
- Zhao Shilin, Liu Wenjing, Sun Danyang, et al. Effect of Organic Matter on Iodine Mobilization in Groundwater of Datong Basin [J]. *Earth Science*, 2023, 48(12): 4699 – 4710.
- [63] Zhang X Z, Yin L Y, Chen J, et al. A Study of the Multi-Tiered Risk Assessment Method of Site Groundwater Contamination Considering Transport-Induced Risk [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2023, 50(2): 160 – 170.
- [64] 资惠宇,庞园,张明珠.基于主成分分析法的广州市从化区地下水质量评价[J]. *人民珠江*, 2017, 38(10): 72 – 76.
- Zi Huiyu, Pang Yuan, Zhang Mingzhu. Application of Principal Component Analysis for Conghua District Groundwater in Guangzhou City [J]. *Pearl River*, 2017, 38(10): 72 – 76.
- [65] Shi J T, Liu Q, Zou Y R, et al. Shallow Groundwater Surrounding the Likeng Landfill, Guangzhou, China: Major Ions and Elements Indicating the Contamination Sources [J]. *Water Science and Technology*, 2016, 74(9): 2234 – 2244.
- [66] Chen J, Zhu A, Tang C, et al. Nitrogen Aspects of Hydrological Processes: A Case Study in Likeng Landfill, Guangzhou, China [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, 16(11): 2604 – 2616.
- [67] Fuge R, Johnson C C, Phillips W J. An Automated Method for the Determination of Iodine in Geochemical Samples[J]. *Chemical Geology*, 1978, 23(1/2/3/4): 255 – 265.
- [68] Umezawa Y, Hosono T, Onodera S, et al. Sources of Nitrate and Ammonium Contamination in Groundwater Under Developing Asian Megacities[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 404(2/3): 361 – 376.
- [69] 韩龙喜,计红,陆永军,等.河道采沙对珠江三角洲水情及水环境影响分析[J]. *水科学进展*, 2005, 5(16): 685 – 690.
- Han Longxi, Ji Hong, Lu Yongjun, et al. Impact of Sand Excavation in Pearl River Delta on Hydrology and Environment [J]. *Advances in Water Science*, 2005, 5(16): 685 – 690.
- [70] Voutchkova D D, Ernstsén V, Kristiansen S M, et al. Iodine in Major Danish Aquifers[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2017, 76: 1 – 16.
- [71] Xue X, Li J, Xie X, et al. Impacts of Sediment Compaction on Iodine Enrichment in Deep Aquifers of the North China Plain [J]. *Water Research*, 2019, 159: 480 – 489.
- [72] 张涛,王明国,张智印,等.然乌湖流域地表水水化学特征及控制因素[J]. *环境科学*, 2020, 41(9): 4003 – 4010.
- Zhang Tao, Wang Mingguo, Zhang Zhiyin, et al. Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of the Surface Water in Ranwu Lake Basin [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(9): 4003 – 4010.
- [73] Marghade D, Malpe D B, Rao N S, et al. Geochemical Assessment of Fluoride Enriched Groundwater and Health Implications from a Part of Yavatmal District, India[J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2019, 26(3): 1 – 22.
- [74] Miao Q, Li X, Xu Y, et al. Chemical Characteristics of Groundwater and Source Identification in a Coastal City[J]. *Plos One*, 2021, 16(8): e0256360.
- [75] 胡春华,周文斌,夏思奇.鄱阳湖流域水化学主离子特征及其来源分析[J]. *环境化学*, 2011, 30(9): 1620 – 1626.
- Hu Chunhua, Zhou Wenbin, Xia Siqi. Characteristics of Major Ions and the Influence Factors in Poyang Lake Catchment[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(9): 1620 – 1626.
- [76] 朱海勇,陈永金,刘加珍,等.塔里木河中下游地下水化学及其演变特征分析[J]. *干旱区地理*, 2013, 36(1): 8 – 18.
- Zhu Haiyong, Chen Yongjin, Liu Jiazhen, et al. Variation and Evolution of Groundwater Chemistry in the Middle and Lower Reaches of the Tarim River[J].

- Arid Land Geography, 2013, 36(1): 8 - 18.
- [77] Liu W, Yang H, Li B, et al. Determination of Bromine and Iodine Speciation in Drinking Water Using High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2011, 35(1): 69 - 74.
- [78] Yang H, Liu W, Li B, et al. Speciation Analysis for Iodine in Groundwater Using High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (HPLC - ICP - MS) [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2007, 31(4): 345 - 351.
- [79] Hu Q, Zhao P, Moran J E, et al. Sorption and Transport of Iodine Species in Sediments from the Savannah River and Hanford Sites [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2005, 78(3): 185 - 205.
- [80] Dai J L, Zhang M, Zhu Y G. Adsorption and Desorption of Iodine by Various Chinese Soils [J]. Environment International, 2004, 30(4): 525 - 530.
- [81] 张伟娜. 环境水体中碘的存在形态及其影响因素研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- Zhang Weina. Studies on Speciation and Influencing Factors of Iodine in Environmental Water System [D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [82] 周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 等. 崇左响水地区地下水水质分析及健康风险评估 [J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2675 - 2685.
- Zhou Jinmei, Jiang Zhongcheng, Xu Guangli, et al. Water Quality Analysis and Health Risk Assessment for Groundwater at Xiangshui, Chongzuo [J]. Environmental Science, 2019, 40(6): 2675 - 2685.
- [83] 孙振中, 刘金金, 张玉平. 上海市淡水养殖水体中氮、磷的分布研究 [J]. 水产科学, 2018, 37(4): 512 - 521.
- Sun Zhenzhong, Liu Jinjin, Zhang Yuping. Distribution of Nitrogen and Phosphorus in Waters of Freshwater Aquaculture in Shanghai [J]. Fisheries Science, 2018, 37(4): 512 - 521.
- [84] 张玉玺, 孙继朝, 陈玺, 等. 珠江三角洲浅层地下水 pH 值的分布及成因浅析 [J]. 水文地质工程地质, 2011, 38(1): 16 - 21.
- Zhang Yuxi, Sun Jichao, Chen Xi, et al. Characteristics and Preliminary Analyses of the Formation of pH in Shallow Groundwater in the Pearl River Delta [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2011, 38(1): 16 - 21.
- [85] 张明珠, 王卓微, 黎坤, 等. 广州市浅层地下水化学时空分布特征及其对土地利用类型的响应 [J]. 生态环境学报, 2017, 26(9): 1539 - 1546.
- Zhang Mingzhu, Wang Zhuowei, Li Kun, et al. Spatial and Seasonal Geochemical Characteristics of Shallow Groundwater in Response to Land Use Pattern in Guangzhou [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, 26(9): 1539 - 1546.
- [86] 米生雍, 郭华东. 异喹啉修饰金属有机骨架配合物的合成及其二氧化碳和碘的吸附性能 [J]. 吉林大学学报(理学版), 2023, 61(5): 1230 - 1236.
- Mi Shengyong, Guo Huadong. Synthesis of MOF Complex Modified by Isoquinoline and Its Adsorption Properties for Carbon Dioxide and Iodine [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2023, 61(5): 1230 - 1236.