

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.11
第41卷 第11期

目次

中国工业源挥发性有机物排放清单	梁小明, 孙西勃, 徐建铁, 叶代启, 陈来国 (4767)
中国水泥排放清单及分布特征	汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 郭静, 王鹏, 翟文慧, 崔维庚, 汪寿阳, 李时蓓, 董广霞 (4776)
环境空气 PM _{2.5} 化学组分监测数据审核指标的建立: 以长三角地区为例	张哲, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 郭会琴, 王红丽, 楼晟荣, 陶士康, 陈长虹 (4786)
南京江北新区大气颗粒物化学组分的粒径分布特征	张毓秀, 于兴娜, 刘偲嘉, 安俊琳, 张程 (4803)
郑州市 PM _{2.5} 化学组分的季节变化特征及来源解析	张剑飞, 姜楠, 段时光, 孙有昌, 郝祺, 张瑞芹 (4813)
山西大学城 PM _{2.5} 中元素特征、来源及健康风险评估	李雪梅, 牟玲, 田妹, 郑利荣, 李杨勇 (4825)
2000~2019 年中国 PM _{2.5} 时空演化特征	夏晓圣, 汪军红, 宋伟东, 程先富 (4832)
北京地区偏南风 and 偏东风条件下污染特征差异	尹晓梅, 乔林, 朱晓婉, 郭恒, 刘湘雪, 熊亚军 (4844)
基于天气背景天津大气污染输送特征分析	蔡子颖, 杨旭, 韩素芹, 姚青, 刘敬乐 (4855)
基于天气分型的上甸子大气本底站臭氧污染气象条件	吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 朱晓婉, 董璠 (4864)
基于环境空气中 VOCs 在线监测数据精准识别化工园区 VOCs 排放源	孙佳宁, 谢绍东 (4874)
芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析	高亢, 章慧, 刘梦迪, 赵晓宇, 吴婷, 贾其娜 (4885)
密云水库上游白河地表水质对不同空间尺度景观格局特征的响应	张微微, 李晓娜, 王超, 赵春桥, 史瑞双 (4895)
北京密云水库流域水体夏季 DOC 和 DIC 质量浓度及同位素组成初探	陈吉吉, 郭婧, 徐苏士, 陶蕾, 荆红卫 (4905)
2009~2018 年太湖湖泛强度变化及其影响因素	辛华荣, 朱广伟, 王雪松, 李骏, 陆隽 (4914)
雷州半岛岭北地区地下水水文地球化学特征	张宏鑫, 吴亚, 罗炜宇, 陈雯, 刘怀庆 (4924)
基于多环境介质氮素和同位素的滦平盆地地下水硝酸盐来源示踪	孙厚云, 卫晓锋, 贾凤超, 李多杰, 李健, 李霞, 殷志强 (4936)
会仙岩溶湿地水体金属元素分布与健康风险评价	李军, 邹胜章, 梁永平, 林永生, 周长松, 赵一 (4948)
太白山自然保护区水体 CDOM 吸收与三维荧光特征	张文浩, 赵铎霖, 王晓毓, 郝强州, 李喜梅, 高鹏程 (4958)
强降雨对平原河网区入湖河道氮、磷影响	连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海 (4970)
长江流域淡水生态系统内分泌干扰物、药物和个人护理品的风险排序	苏超, 崔严 (4981)
嘉兴市城市河网区多环芳烃污染源解析及生态风险评价	杨延梅, 赵航晨, 孟睿, 何连生, 赵昊, 杜士林, 丁婷婷 (4989)
污水处理厂对漓江桂林市城区河段淡水生物中微塑料累积的影响	谢元汕, 张清科, 张滴杉, 钟山, 刘俊勇, 侯晓映, 王华, 冯静培, 梁祖鸿, 陈舞阳 (4999)
村镇生活污水处理设施抗生素浓度分布规律	卢亚楠, 郭雅妮, 王坤, 陆伟东, 王拓, 柴玉峰, 柳蒙蒙, 钟慧, 陈梅雪, 魏源送 (5008)
冬季小流域水体微生物多样性及影响因素	朱金山, 秦海兰, 孙启耀, 王宝珍, 高润霞, 郭锐利, 李武斌 (5016)
水库热分层沉积物中有机物特性及对好氧反硝化细菌脱氮的影响	王彤, 文刚, 黄廷林, 司凡, 王晨旭, 路林超, 林薇 (5027)
长三角地区 MBBR 泥膜复合污水厂低温季节微生物多样性分析	韩文杰, 吴迪, 周家中, 何强, 阚渝姣 (5037)
类群划分方法对南亚热带水库夏季浮游植物群落与环境响应关系的影响	郭芳, 顾继光, 赵剑, 余华章, 肖利娟 (5050)
基于决策树的城市黑臭水体遥感分级	李玲玲, 李云梅, 吕恒, 徐杰, 杨子谦, 毕顺, 许佳峰 (5060)
纳米零价铁强化微生物电催化-厌氧膜生物组合反应器抗膜污染能力及其调控机制	潘阳, 牛承鑫, 支忠祥, 王建辉, 陆雪琴, 戴金鑫, 甄广印, 孙彤彤, 康娜英 (5073)
温度和基质浓度对厌氧氨氧化工艺中 N ₂ O 释放的影响	王丝可, 于恒, 左剑恶 (5082)
以污泥发酵液与尾水混合液为补给碳源的 A ² /O 污染物去除特性	荣懿, 邵劲博, 于优城, 石炬, 金鹏康 (5089)
不同停曝比对连续流亚硝化颗粒污泥运行的影响	张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清 (5097)
中温厌氧消化与高温厌氧消化对污泥重金属风险及稳定性的影响	田中科, 王芬, 闫钊 (5106)
基于 PMF 模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价	韩琳, 徐夕博 (5114)
再开发利用工业场地土壤重金属含量分布及生态风险	沈城, 刘馥雯, 吴健, 黄沈发, 王敏, 黄波涛 (5125)
有机改性蒙脱土对苯的吸附机制和影响因子	侯静雯, 施维林, 高娟 (5133)
硫酸亚铁和硝酸铁施用对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响	李义纯, 陈勇, 唐明灯, 李林峰, 林晓扬, 王艳红, 许迪豪, 艾绍英 (5143)
叶用油菜和孔雀草间作对植物生长和镉累积的影响	闫秀秀, 徐应明, 王林, 陶雪莹, 孙约兵, 梁学峰 (5151)
重金属固定细菌调控土壤铁氧化物阻控小麦 Cd 吸收效应	王晓宇, 韩辉 (5160)
油-稻轮作模式下修复材料对土壤铜修复的持续性影响	赵颖颖, 李虹川, 胡宏祥, 薛中俊, 刘娜, 吴孟君 (5168)
氮肥使用对北方夏玉米季氨挥发的影响	张薇, 倪邦, 许秀春, 杨轩, 孟凡乔 (5176)
生物炭影响下土壤呼吸温度敏感性及其细菌群落结构的变化	曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 黄洋 (5185)
铜尾矿白羊草重金属含量对叶际和根际真菌群落的影响	贾彤, 郭婷艳, 王瑞宏, 柴宝峰 (5193)
典型水环境微生物源异嗅物研究进展	张海涵, 苗雨甜, 黄廷林, 刘凯文, 刘祥, 黄鑫, 杨尚业, 司凡, 李程遥 (5201)
广告: 国家微生物科学数据中心	(前插)
《环境科学》征订启事 (4785) 《环境科学》征稿简则 (4947) 信息 (5015, 5124, 5132)	

基于多环境介质氮素和同位素的滦平盆地地下水硝酸盐来源示踪

孙厚云^{1,2}, 卫晓锋^{2*}, 贾凤超², 李多杰², 李健², 李霞³, 殷志强³

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 北京矿产地质研究院, 北京 100012; 3. 中国地质环境监测院, 北京 100081)

摘要: 选择密云水库上游承德市滦平盆地为研究区, 通过不同土地利用类型地下水“三氮”含量、土壤全氮含量和包气带可溶硝态氮含量, 结合水体硝酸盐氮氧双同位素、硫酸盐硫氧双同位素多种环境同位素特征和地下水放射性碳同位素测年示踪硝酸盐来源。结果表明, 滦平盆地水体氮形态以硝态氮为主, 地下水 NO_3^- 质量浓度与居民用地、旱地土地利用类型显著相关, 硝酸盐污染主要集中于居民建设用地和农用地浅层地下水中。13.79% 地下水样品 NO_3^- 质量浓度超过国标 (GB/T 14848-2017) 地下水硝酸盐限值Ⅲ类标准, 超标范围为 1.04 ~ 3.86 倍; 37.93% 地下水样品 NO_3^- 质量浓度超 WHO 饮用水硝酸盐浓度限值, 超标范围为 1.08 ~ 6.83 倍。地下水 NO_3^- 质量浓度、土壤全氮和浅层土壤可溶硝态氮空间变异受结构性因素和人为因素共同作用影响。地下水硝酸盐来源主要为家畜粪尿和生活污水混合污染, 其次为化学肥料淋滤; 盆地山前地下水径流区包气带-地下水氮循环主导过程为硝化作用。以盆地系统作为独立单元研究水环境硝酸盐污染来源和归趋规律, 对流域整体地下水污染防治和修复具有重要意义。

关键词: 地下水; 硝酸盐污染; 同位素; 土壤全氮; 地统计; 滦平盆地

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)11-4936-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202004142

Source of Groundwater Nitrate in Luanping Basin Based on Multi-environment Media Nitrogen Cycle and Isotopes

SUN Hou-yun^{1,2}, WEI Xiao-feng^{2*}, JIA Feng-chao², LI Duo-jie², LI Jian², LI Xia³, YIN Zhi-qiang³

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 2. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012, China; 3. China Institute of Geo-Environment Monitoring, Beijing 100081, China)

Abstract: The multi-environment media of water, surface soil and vadose zone soil samples were collected in the upstream of Miyun Reservoir, in the Luanping Basin of Chengde City, Hebei Province. The aim was to identify the pollution source, ratio, spatial distribution, migration, and transformation characteristics of nitrogen in groundwater. Hydrogeochemistry, soil total nitrogen, and dissolved nitrate nitrogen of vadose zone soil analysis and a multi isotope tracer technique of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$, $\delta^{14}\text{C}$, combined with land-use type analysis and geostatistics, were used in the study. The results showed that nitrate was the main form of nitrogen in the groundwater of the Luanping Basin. The NO_3^- concentration of groundwater was significantly correlated with the land-use types of residential land and cultivated land where the nitrate pollution of shallow groundwater was mainly distributed. Of the groundwater samples, 13.79% exceeded the National Standard Ⅲ for Groundwater (GB/T 14848-2017) of NO_3^- concentration value, while the excess multiple was 1.04-3.86, and 37.93% of the groundwater samples exceeded the World Health Organization NO_3^- concentration standard value. The excess multiple was 1.08-6.83. The spatial variation of groundwater NO_3^- concentration, soil total nitrogen and surface soil dissolved nitrate nitrogen of vadose zone was affected by the combination of natural structural factors and anthropogenic factors. The source of groundwater nitrate was mainly from livestock manure and domestic sewage, followed by chemical fertilizer leaching. The nitrogen cycle in the aeration zone-groundwater-dominated nitrogen circulation in the groundwater runoff area of the piedmont basin was nitrification. These findings are highly significant for the prevention and remediation of groundwater pollution when viewing the basin system as an independent unit, and for studying the sources and fate of nitrate pollution in the water environment.

Key words: groundwater; nitrate pollution; nitrate-oxygen isotope; soil total nitrogen; geostatistics; Luanping Basin

京津冀城市群属于资源型缺水地区, 是中国水资源匮乏最为严重的地区之一。地下水是河北省最主要的饮用水源, 全省生活用水的 80% 以上来自地下水, 地下水硝酸盐超标严重影响着河北省用水安全^[1-5]。承德市位于冀北山区, 水资源相对丰富, 毗邻京津, 境内潮河、滦河分别位于北京市、天津市水源地密云水库和潘家口水库上游, 为京津唐地区输

送优质水源。承德市国土空间主体功能定位为京津冀水源涵养功能区, 富锶和偏硅酸天然矿泉水资源丰富, 拟打造华北最大的水产业基地^[6]。地下环境

收稿日期: 2020-04-16; 修订日期: 2020-05-09

基金项目: 中国地质调查局项目 (DD20160229-01, DD20190822)

作者简介: 孙厚云 (1990 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为生态水文地质, E-mail: shyun2016@126.com

* 通信作者, E-mail: yanchixiaowei@163.com

中硝酸盐污染的溯源, 迁移转化过程研究对区域地下水污染防治和水资源保护具有重要意义。

近年来, 由于人类活动引起的土地利用类型变化, 农业活动施肥等累积效应, 承德市地下水硝酸盐污染问题逐渐显现。许丁雪等^[7]的研究表明, 承德地区 2011 ~ 2015 年面积增加量和减少量最多的用地类型为建设用地和乔木林地, 陡坡地段建设用地增加的同时水体减少, 人类活动引起的土地利用变化影响着产水和土壤保持生态系统服务功能的变化。2006 ~ 2012 年承德地区地下水硝酸盐含量 V 类水分布频率为 9.95%; 承德市滦平盆地一带富锶矿泉水成因类型主要为裂隙浅循环型, 富锶矿泉水主要为浅层地下水, 硝酸盐超标成为矿泉水开采的主要限制因素。密云水库流域上游潮河水质及附近地下水水质氮素主要以硝态氮形式存在, 浅层地下水污染尤为严重^[2,6~10]。

本文通过研究承德市滦平盆地地下水硝酸盐的总体特征及其与土地利用类型的耦合关系, 通过多种环境介质氮素分布特征和同位素协同应用技术溯源硝酸盐污染, 对天然矿泉水水源地保护, 保障承德和京津用水安全, 水资源配置及水源涵养优化具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于河北省中北部与北京市东北部接壤地区, 行政区划属承德市滦平县及北京市密云县管辖。地形上位于滦平盆地东缘, 滦河流域潮白河流域分界处, 主体为潮白河流域, 属密云水库上游山前地带。地貌上为冀北燕山山脉中段, 属中-深切割的中-低山区, 河流均为季节性支流, 深切割的高山沿密云-滦平界岭、滦平-承德界岭呈东西转北东延伸, 其周边多为 V 型谷区。因构造作用和侵蚀堆积作用, 形成众多的小型山间盆地和宽谷, 呈串珠状分布, 是农业生产和居民生活的主要聚集地。本区属温带大陆性季风型半干旱半湿润气候, 年平均降水量 550 mm, 降水年际间差异大且季节性明显, 主要集中于 6 ~ 8 月, 降水多以暴雨形式出现, 为非点源污染提供了基础。

研究区内两间房-大石门分布两处富锶矿泉水勘查区, 地下水多为第四系松散岩类孔隙水和基岩裂隙水, 地下水流向总体为东北向西南盆地中部汇流。地下水流量及水位均呈现出较强的年际变化趋势, 地表-地下水交换关系较为复杂^[11]。区内土地利用类型以林草地为主, 其中林地、灌木林地和草地分别占总面积的 38.45%、22.41% 和 25.14%; 旱地、园地和居

民建设用地主要沿山间沟谷分布, 分别占总面积的 6.59%、3.34% 和 2.06%; 灌木林地和旱地间局部地区分别有少量裸地, 占总面积的 0.25% (图 1)。土壤类型以褐土、棕壤为主, 局部分布粗骨土, 褐土主要由枯枝落叶层、腐殖质层、黏化层、钙质层和母质组成, 深切割区水土流失较严重。棕壤具有明显的淋溶作用、黏化作用和较强的生物积累作用; 粗骨土立体分布在侵蚀后的山地、丘陵, 其特征与石质土相似, 显粗骨性, 石块和石砾较多。区内农业耕种方式主要为旱作, 农作物为玉米、高粱、谷子和豆类等。

1.2 样品采集及分析

本研究共采集水样 112 件, 其中地表水 (河流和水库) 样品 9 件, 泉水样品 16 件, 地下水样品 87 件。 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 同位素样品 21 件, $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$ 同位素 8 件, $\delta^{13}\text{C}$ 同位素样品 6 件。浅层土壤样品 555 件, 包气带可溶盐样品 31 件。地表水样品主要沿大龙潭-两间房、大石门-两间房泉集河季节性河流采集; 泉水样品主要位于山前泉水溢出带, 一定程度上表征了流域水化学组分背景特征。地下水样品主要沿山间沟谷地下水汇流方向采集, 主要为民井、农业灌溉机井和矿泉水开采井, 具体样品位置见图 1。水样采集使用容器为 PET 塑料瓶, 水样瓶瓶口经 Parafilm 封口膜密封, 水样瓶清洗、保护剂添加及水样保存要求参照水质采样样品的保存和管理技术规定 (HJ 493-2009) 执行。根据土地利用类型采集 555 件土壤全氮样品, 选取汇水相对完整的大石门-两间房沟谷支流采集 31 件土壤可溶盐样品。土壤样品采集自 0 ~ 20 cm 土壤层, 可溶盐样品采集自 0 ~ 120 cm 土壤层; 表层土壤样品采用“S”或“X”形采集组合 3 ~ 5 个子样点进行混合, 经清洁棉布样袋编码保存, 去除碎石、杂物、植物残体后自然风干经聚乙烯自封袋封装送样。

水质分析、土壤全氮和易溶盐含量分析由华北地质勘查局五一四地质大队实验室测试完成, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 采用火焰原子吸收光谱仪 (ICP-97), SO_4^{2-} 和 Cl^- 采用离子色谱仪分析测定, HCO_3^- 用盐酸滴定法测定, NO_3^- 测定采用紫外分光光度法测定, NO_2^- 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定, NH_4^+ 采用纳氏试剂光度法测定。测试结果根据离子平衡原理进行误差分析, 样品化学分析误差均小于 5%; 土壤全氮采用凯氏定氮法测定。水质 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 同位素样品由中国农业科学院采用反硝化细菌法进行测定, $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$ 同位素由中国地质大学 (武汉) 生物地质与环境地质国家重点实验室气体稳定同位素比值质谱仪 (MAT253)

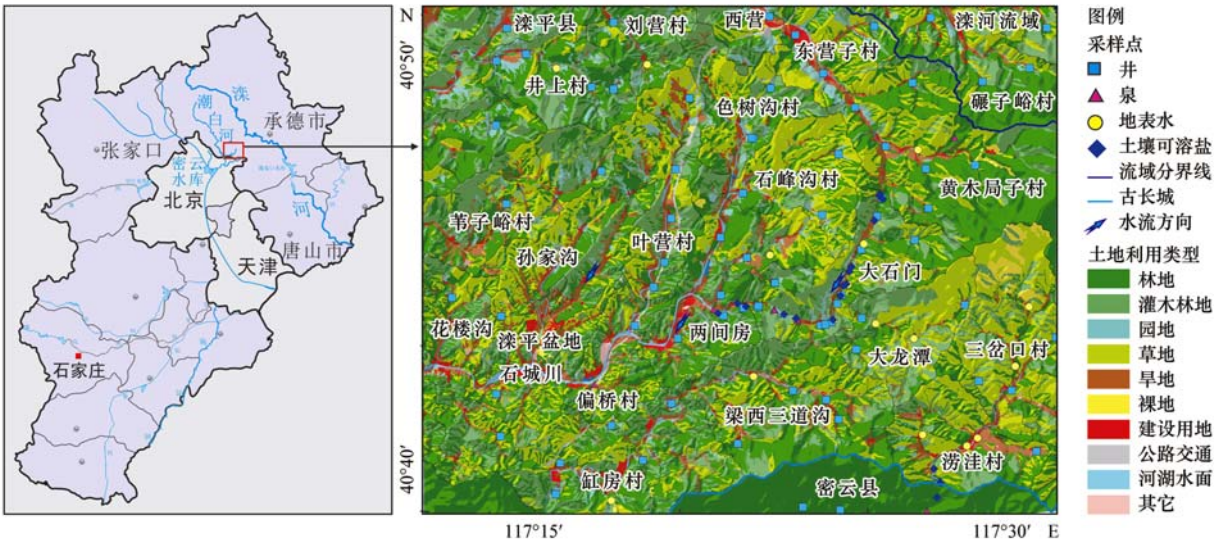


图 1 研究区位置与采样点示意

Fig. 1 Location of the study area and sampling sites

进行测定. 地下水 $\delta^{14}\text{C}$ 放射性碳同位素测年由美国 BETA 实验室采用加速器质谱仪 (AMS) 测定, 测量精度 $\pm 0.3\text{‰}$.

1.3 数据分析方法

本研究通过多环境介质土壤全氮、包气带土壤可溶硝态氮和地下水硝酸盐含量反映滦平盆地地下水硝酸盐和潜在氮来源总体特征, 采用水化学 Piper 与 Schoeller 图解阐明盆地地下水系统水化学形成特征与硝酸盐质量浓度关系. 通过不同土地利用类型地下水硝酸盐质量浓度比较, 地下水水化学组分与土地利用类型间冗余分析 (redundancy analysis, RDA) 指示土地利用类型对地下水氮素归趋的影响^[12, 13]. 采用地统计半方差变异函数刻画土壤全氮、包气带土壤可溶硝态氮、地下水硝酸盐的空间分异特征, 识别地下水硝酸盐质量浓度的空间结构影响因素. 通过硝酸盐氮氧双同位素示踪硝酸盐来源, 硫酸盐硫氧双同位素和地下水放射性碳同位素测年加以佐证. 地下水校正年龄通过 ^{13}C 含量估算碳稀释因子计算, 放射性碳衰减常数取 8035, 零 BP (迄今) 规定为公元 1950 年. 数据 RDA 分析采用 Canoco 5.0 进行, 半方差函数地统计使用 GS + 9.0 进行, 其他分析采用 SPSS21 统计进行.

2 结果与分析

2.1 水化学总体特征

研究区地表水 pH 范围为 7.42 ~ 9.16, 平均为 8.21, 呈弱碱性; 总溶解性固体 (total dissolved solids, TDS) 平均值为 $345.12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 为低矿化度淡水. 泉水 pH 范围为 6.58 ~ 7.66; TDS 值为 128 ~ 569.97 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $329.32\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 地下水

pH 为 6.41 ~ 9.77, 平均值为 7.35, 呈弱碱性.

Piper 图可以直观反映水化学溶质主离子的相对含量和分布特征, 用于分析水化学成分的演化规律, 结合地下水 NO_3^- 质量浓度分布进行分析, 辨别水化学形成与演化的控制因素^[14, 15]. 地下水水体阳离子质量浓度大小关系为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 平均质量浓度值分别为 71.49、29.18、17.05 和 3.75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 阴离子质量浓度关系则为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, 质量浓度平均值分别为 184.56、65.35、57.83 和 27.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 地下水水体中优势阳离子为 Ca^{2+} , 优势阴离子为 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} . 由图 2 可以看出, 地表水和泉样点主要落在 Piper 图的 1、3 和 5 区, 水体碱土金属 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 离子毫克当量百分比超过碱金属离子 (Na^+

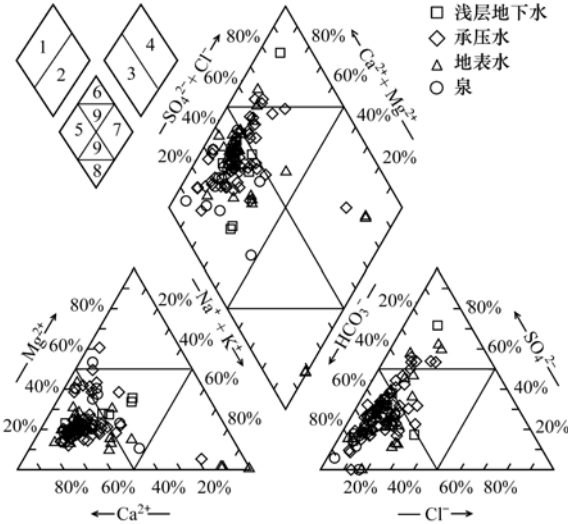


图 2 研究区水化学 Piper 图

Fig. 2 Piper diagram of the hydrochemical parameters in the study area

+K⁺), HCO₃⁻ 毫克当量百分比高于强酸根离子 (SO₄²⁻ + Cl⁻). 地下水样品亦主要分布于 Piper 图的 1、3 和 5 区, 部分样品则分布于 1、4 和 6 区, 与地下水中部分样品 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 质量浓度显著升高有关.

水化学 Schoeller 图 (图 3) 显示泉水具有低 SO₄²⁻、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 特征, 与地表水化学组分主要来源于上游泉水补给和大气降水补给, 径流速度快, 更新速率高有关. 泉水舒卡列夫水化学分类以 HCO₃-Ca 型和 HCO₃-Ca·Mg 型为主; 地表水水化学类型以 HCO₃·SO₄-Ca 型为主. 半湿润半干旱区水化学蒸发浓缩作用相对较强, 由山前至盆地中部地下水水化学类型由 HCO₃-Ca、HCO₃-Ca·Mg 和 HCO₃-Ca·Na 型向 HCO₃·SO₄-Ca 型演化. 地下水离子质量浓度均呈现出地下水 > 地表水 > 泉水关系, 与泉水水化学组分主要受大气降雨作用控制, 地下水化学组分来源于岩石风化溶滤、蒸发浓缩作用和人为影响共同控制有关.

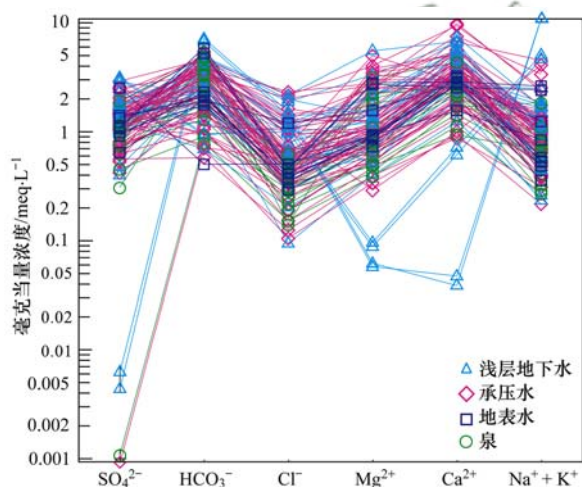


图3 研究区水化学 Schoeller 图

Fig. 3 Schoeller diagram of the hydrochemical parameters in the study area

2.2 水体硝酸盐分布特征

2.2.1 水体硝酸盐总体分布特征

地下水样品 NO₃⁻ 质量浓度总体范围为 0.01 ~ 341.60 mg·L⁻¹, 平均为 57.82 mg·L⁻¹. 地表水 NO₃⁻ 质量浓度范围为 0.22 ~ 40.87 mg·L⁻¹, 平均为 18.99 mg·L⁻¹; 泉水 NO₃⁻ 质量浓度范围 5.92 ~ 58.43 mg·L⁻¹, 平均为 27.58 mg·L⁻¹, 均显著低于地下水. 由地下水取样深度和 NO₃⁻ 质量浓度关系可知, NO₃⁻ 质量浓度与地下水采样深度呈负相关关系 (图 4), NO₃⁻ 质量浓度高值点主要集中于浅层地下水中. 盆地中部花楼沟和边营两处承压含水层自流井水样 NO₃⁻ 质量浓度为 0.01 mg·L⁻¹, 深层地下水未受 NO₃⁻ 污染影响. 87 组样品中 12 组检出 NO₂⁻,

平均值为 0.17 mg·L⁻¹, 9 组检出 NH₄⁺, 平均值为 0.06 mg·L⁻¹, 均处于较低水平, 地下水氮素主要存在形式为硝态氮.

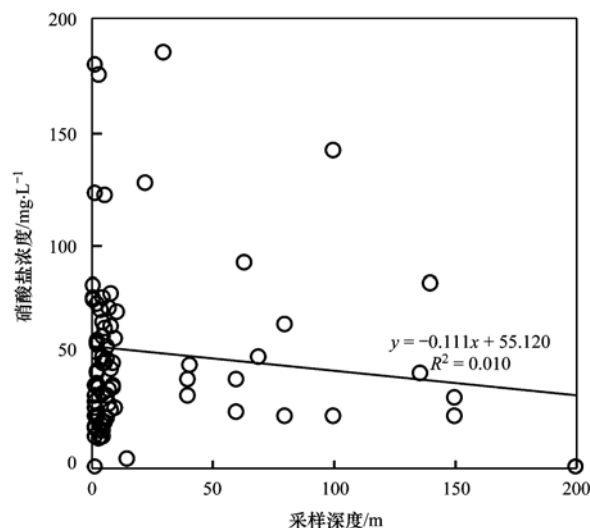


图4 地下水 NO₃⁻ 质量浓度与采样深度关系

Fig. 4 Relationship between groundwater nitrate concentration and sampling depths

研究区地表水仅 1 处超生活饮用水国标 (GB 5749-2006) 和 WHO 硝酸盐饮用水标准 (50 mg·L⁻¹)^[12], 水体 NO₃⁻ 质量浓度为 58.43 mg·L⁻¹; 泉水样品 NO₃⁻ 质量浓度均未超过生活饮用水国标 (地下水水源) 和 WHO 硝酸盐饮用水标准. 地下水 NO₃⁻ 质量浓度以 III 类为主, 占地下水样品的 64.37%; NO₃⁻ 质量浓度 I 类和 II 类样品分别占 8.05% 和 13.79%. 超 WHO 饮用水标准样品占比为 37.93%, 超标范围为 1.08 ~ 6.83 倍; 严重超标 (超 GB/T 14848-2017 地下水 III 类标准) 样品共占 13.79%, 超标范围为 1.04 ~ 3.86 倍.

2.2.2 不同土地利用方式与地下水硝酸盐质量浓度关系

研究区不同土地利用类型区域地下水 NO₃⁻ 质量浓度平均值大小关系为居民用地 > 裸地 > 旱地 > 林草地 (图 5). 居民建设用地地下水 NO₃⁻ 质量浓度平均值为 68.14 mg·L⁻¹, 最高达 327.00 mg·L⁻¹; 旱地区域地下水 NO₃⁻ 质量浓度范围为 16.81 ~ 341.60 mg·L⁻¹, 平均为 66.79 mg·L⁻¹. 深切割山间沟谷居民用地和农用地分布多紧密相邻, 居民用地和旱地区地下水 NO₃⁻ 浓度较为相近, 但 NO₃⁻ 质量浓度高值点明显多于裸地区, 变异系数较大, NO₃⁻ 质量浓度波动范围高于裸地和林地区地下水. 裸地主要位于山坡缓坡处, 地下水 NO₃⁻ 质量浓度平均为 49.11 mg·L⁻¹. 近年来研究区板栗、山楂和山杏等特色经济林发展使得施肥氮素淋滤向坡下迁聚, 裸地

地下水 NO_3^- 质量浓度亦有升高. 林草地地下水 NO_3^- 质量浓度平均为 $17.39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 林地主要位于山体分水岭两侧, 人类活动强度较弱, 地下水 NO_3^- 质量浓度相对最低.

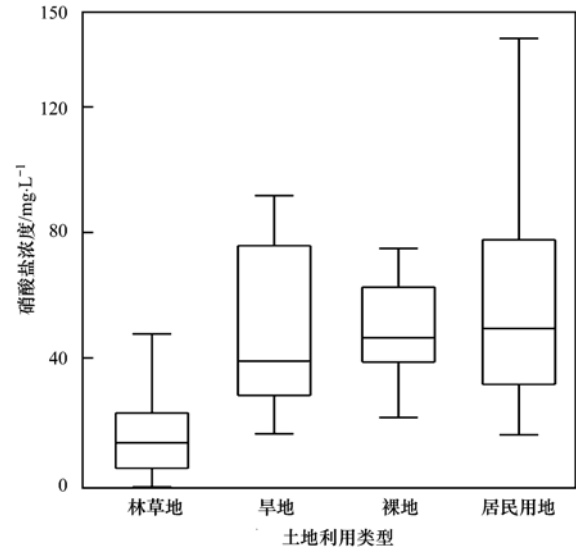


图 5 不同土地利用类型地下水 NO_3^- 质量浓度

Fig. 5 Groundwater nitrate concentration of different land-use types

图 6 (RDA 分析) 内指示线表征各变量因子主成分分析 (PCA) 的特征向量大小, 变量因子指示线间夹角的余弦值表示其相关系数. 由地下水主要离子与 pH、TDS 进行因子分析提取 2 个主成分, 主成分 PC1 和 PC2 特征值方差分别为 35.81% 和 26.39%. 水化学因子与环境因子夹角的余弦值表征二者之间的相关性, 土地利用类型指示线的长短表示它对水化学因子的影响程度. 由图 6 可知, 地下水 NO_3^- 质量浓度与居民用地和旱地呈正相关关系, 居

民用地和旱地土地利用因子对地下水 NO_3^- 浓度响应的解释程度较高. 地下水 NO_3^- 质量浓度与林草地和裸地相关程度相对较小. 地下水 NO_3^- 质量浓度与 Ca^{2+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 相关性较高, NO_3^- 与 Ca^{2+} 质量浓度 Pearson 相关系数为 0.816 (表 1), 呈显著正相关关系, 与 TDS 相关系数为 0.700, 与 Cl^- 相关系数为 0.554, 呈正相关关系. Ca^{2+} 和 TDS 相关系数为 0.766, 水体 TDS 主要由 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 贡献. 地下水 NO_3^- 具有和 Cl^- 类似的保守性质, 水体中 Cl^- 可以很好地示踪人为活动对水体的影响^[16], 研究区地下水 NO_3^- 与 Cl^- 呈一定正相关关系, 推测地下水环境 NO_3^- 来源与生活污染相关.

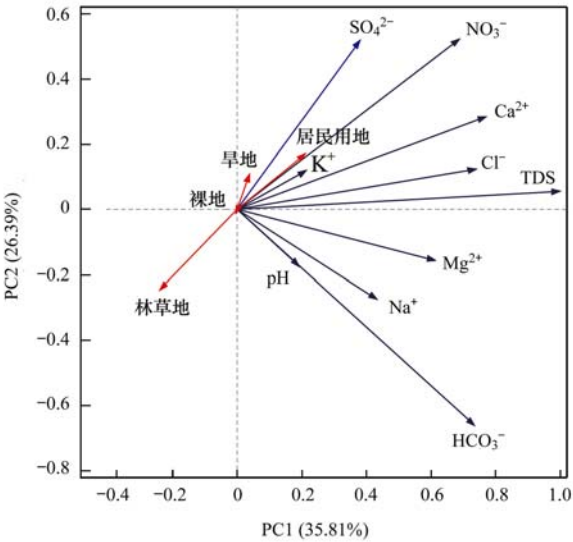


图 6 地下水水化学组分与土地利用类型 RDA 分析

Fig. 6 RDA ordination graph of hydrochemical parameters and land-use types

表 1 研究区水化学成分相关系数矩阵¹⁾

Table 1 Correlation coefficient matrix of hydrochemical parameters in the study area

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	TDS
Ca^{2+}	1.000								
Mg^{2+}	0.596 *	1.000							
Na^+	-0.145	-0.170	1.000						
K^+	0.256	0.159	-0.020	1.000					
HCO_3^-	0.482	0.615	0.363	0.083	1.000				
SO_4^{2-}	0.492 **	0.207	0.077	0.138	-0.026	1.000			
Cl^-	0.608 *	0.388	0.387	0.056	0.483	0.386	1.000		
NO_3^-	0.816 *	0.538	-0.021	0.216	0.255	0.378	0.554	1.000	
TDS	0.766 *	0.595 *	0.430	0.214	0.710 *	0.437	0.745 *	0.700 *	1.000

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

2.3 土壤全氮和包气带可溶硝态氮分布特征

研究区土壤全氮营养等级根据土地质量地球化学评价规范 (DZ/T 0295-2016) 划分, 土壤全氮总体较为缺乏, TN 营养等级为缺乏和较缺乏水平分别占总面积的 22.87% 和 47.42%, 中等水平占比

28.84%. 由图 7 可知, 不同地类土壤 TN 丰富程度为园地 > 灌木林地 > 居民用地 > 草地 > 林地 > 旱地, 均以缺乏-较缺乏为主. 园地土壤 TN 平均含量为 $0.93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 灌木林地土壤 TN 与园地相近, 平均为 $0.92 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 居民用地、草地和林地土壤 TN 含

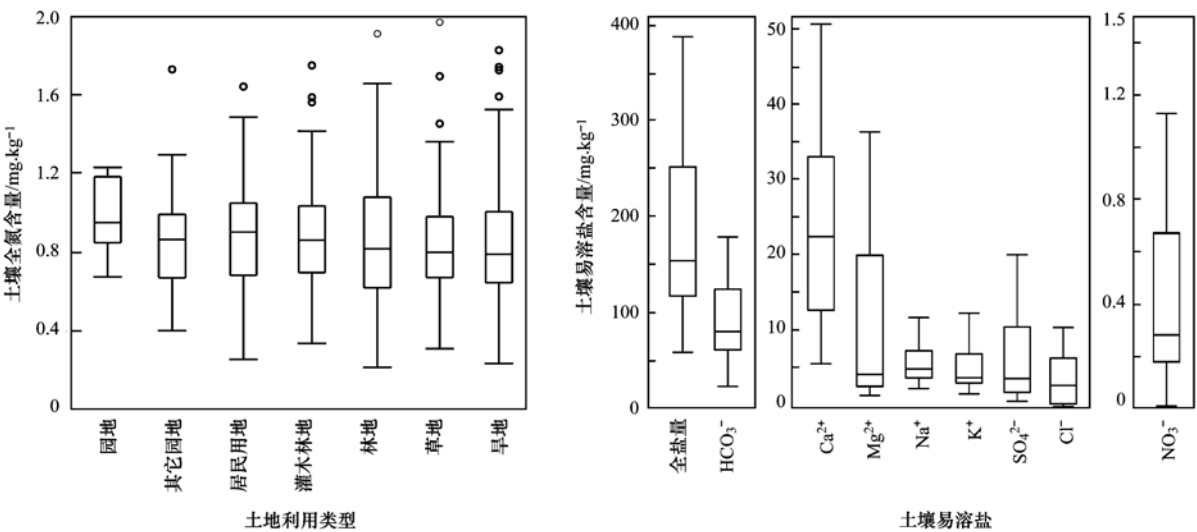


图 7 不同土地利用类型土壤全氮含量与土壤可溶盐含量统计箱线图
Fig. 7 Soil total nitrogen content of the different land use types and soil soluble salt content

量相差不大,居民用地 TN 含量 $0.26 \sim 1.64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均为 $0.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;草地 TN 含量 $0.32 \sim 2.46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均为 $0.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;林地 TN 平均值为 $0.88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,但含量波动范围相对最大.旱地 TN 范围为 $0.24 \sim 2.35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值 $0.85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相对最低.土壤全氮的空间分布特征与生态景观格局、地形地貌、土壤侵蚀等密切相关,流域上游盆地山前地带土壤 TN 营养等级以中等为主,沿汇水方向土壤 TN 含量逐渐减小,盆地山前至中部过渡带土壤 TN 以较缺乏水平为主,至盆地中部则以缺乏为主.

土壤全氮含量分带特征与盆地地形、景观格局、土壤类型、地下水水位埋深和包气带介质入渗系数呈分带特征具有明显耦合关系,盆地上缘主要为林地,土壤以粗骨土为主,地下水入渗快,地下水埋深较大,盆地中部为灌木林地和旱地,土壤类型以棕壤和褐土为主,盆地中部地势低洼带,土地利用类型以居民建设用地为主,河流两侧分布潮土,地下水埋深

浅,土壤 TN 流失严重;这一区域农业活动强度大,频繁发生的氮肥输入、氮素转化、根系作物吸收以及大气干湿沉降与灌溉回归水淋滤影响使得土壤 TN 含量降低,土壤氮素在硝化作用下向包气带和地下水中垂向迁移^[17].由土壤 TN 空间分布可知[图 8 (a)],土壤 TN 含量较丰富地块主要为园地和部分旱地,沿沟谷呈狭长状分布,推断与农业活动施肥有关.研究区农作物以耐旱的玉米和高粱为主,多以氮肥为底肥,尿素为追肥,在干旱少雨情况下,土壤中氮素残留含量较高.土壤 TN 缺乏地块在色树沟-古城川,梁西三道沟处亦呈狭长状分布,与土地利用为公路用地有关.

山地表生带第四系包气带厚度较不均匀,分表层(0~20 cm),中间层和深层采集包气带土壤可溶盐样品,中间层 0.4~1.0 m 不等,深层 1.0~1.2 m 不等.大石门-两间房沟谷土壤全盐量 $57.48 \sim 388.575 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均为 $175.947 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.土壤可溶盐以 HCO_3^- 为主,其次为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、

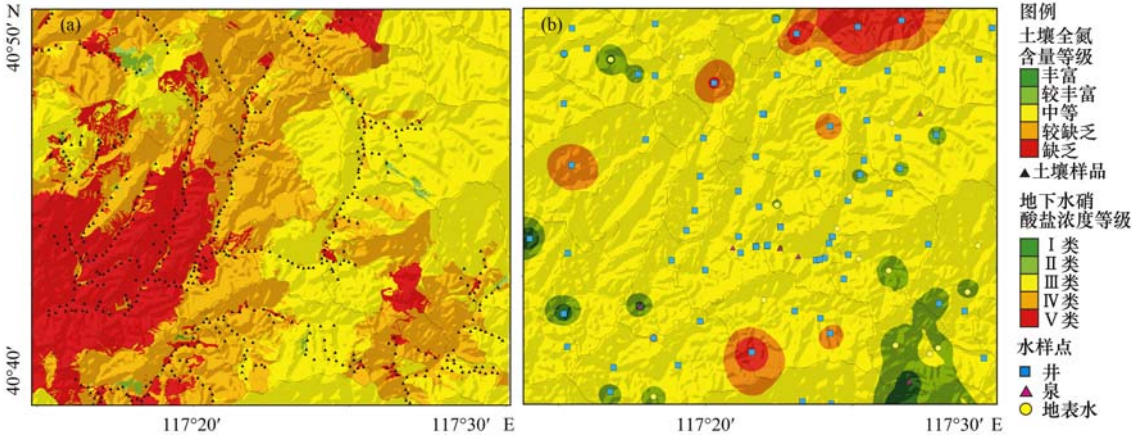


图 8 土壤全氮含量和地下水硝酸盐质量浓度空间分布
Fig. 8 Spatial distribution of soil total nitrogen content and groundwater nitrate concentration

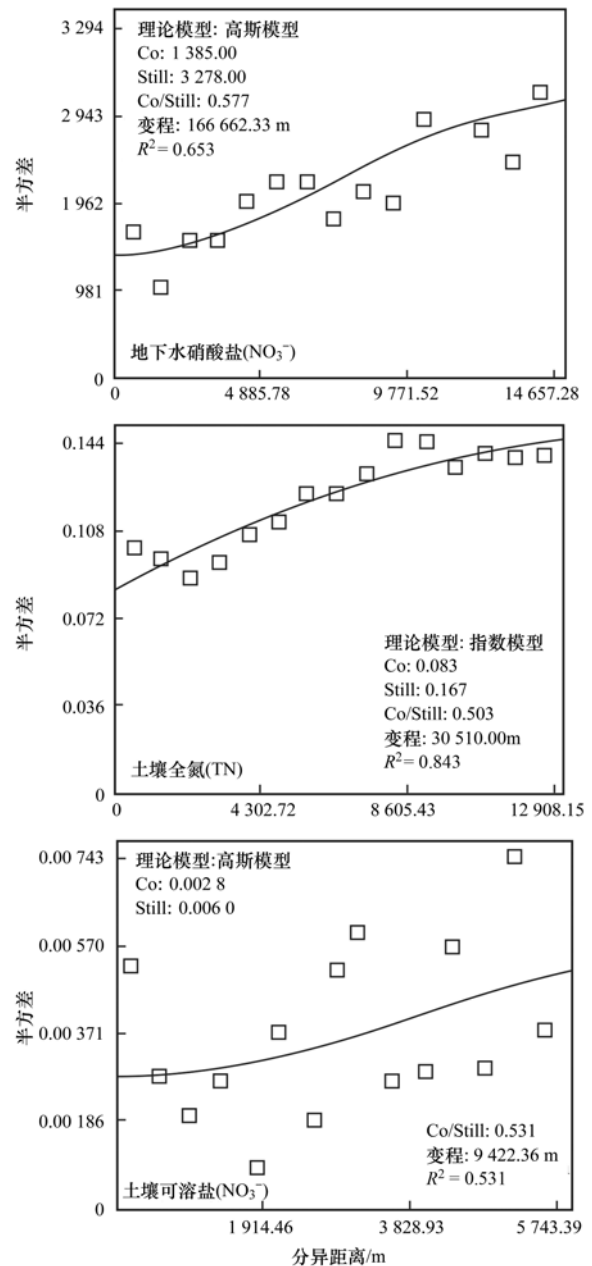
K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 、 NO_3^- 含量相对最低(图7). 表层、中间层、深层土壤全盐量平均含量分别为0.21、0.18和0.16 $mg \cdot kg^{-1}$, 随深度增加逐渐降低. 土壤浸出硝态氮含量总体为0.01~2.04 $mg \cdot kg^{-1}$, 平均0.50 $mg \cdot kg^{-1}$, 但均低于华北山前平原石家庄市栾城区典型厚包气带硝态氮平均含量3.4 $mg \cdot kg^{-1}$ [18]. 表层土壤硝态氮含量为0.18~2.04 $mg \cdot kg^{-1}$, 平均达0.95 $mg \cdot kg^{-1}$; 中间层硝态氮含量最低, 为0.13~0.43 $mg \cdot kg^{-1}$, 平均值为0.27 $mg \cdot kg^{-1}$, 深层土壤硝态氮含量为0.01~1.12 $mg \cdot kg^{-1}$, 平均达0.40 $mg \cdot kg^{-1}$. 土壤硝酸盐在包气带水分推动下垂向迁移, 总体为表层土壤含量相对最高, 垂向分布上呈先降低后升高趋势, 与包气带中普遍存在的硝化作用和反硝化作用强度有关 [18,19]. 山前区包气带岩性主要为碎石土和砾石土, 透气性好, 为硝化作用提供了良好场所; 化学肥料的使用使得包气带表层氮素含量升高, 当氮素含量超过作物需求和吸收时, 土壤中未被吸收利用的硝态氮相对累积, 极易在暴雨径流作用下淋滤入渗污染地下水水体.

2.4 包气带和地下水氮素空间分布变异性

地统计方法基于区域化变量理论通过半方差变异函数模型, 能识别数据分布空间变异的结构性因素与随机性因素 [20,21]. 采用GS+9模型拟合分析, 定量刻画研究区地下水硝酸盐、表层土壤全氮和可溶硝态氮空间分布格局变异特征, 具体拟合模型参数见图9.

块金系数(Co/Still)用来度量所研究变量的空间相关性强弱, 能反映空间变异受到自然和人为因素影响的作用程度. 当Co/Still < 0.25时, 变量空间变异以结构性变异为主, 变量具有强烈的空间自相关性, 变量空间分异主要受自然因素影响. 当Co/Still值为0.25~0.75时, 变量具有中等程度空间自相关性, 空间变异受到自然和人为因素共同作用影响; 当Co/Still > 0.75时, 变异主要以随机变异为主, 空间自相关很弱, 主要受人为因素影响. 而决定系数(R^2)表示理论模型的拟合精度, 而变程(range)表示了在某观测尺度下空间自相关的作用范围, 即在变程范围内, 变量有空间自相关性.

研究区地下水硝酸盐质量浓度和表层土壤可溶硝态氮含量的变异函数理论模型符合高斯模型, 土壤全氮含量空间变异符合指数模型. 地下水硝酸盐、土壤全氮和土壤可溶硝态氮块金系数分别为0.577、0.503和0.531, 均位于0.25~0.75之间, 具有中等强度的空间自相关性, 地下水硝酸盐、土壤全氮和可溶硝态氮空间分异受结构性因素和人为因素



Co: 块金值; Still: 基台值; Co/Still 块金系数; R^2 : 决定系数

图9 土壤全氮、地下水硝酸盐与浅层土壤可溶硝态氮含量空间变异函数拟合曲线

Fig. 9 Isotropic variogram of soil total nitrogen, groundwater nitrate, and soluble nitrate nitrogen content

共同作用影响. 人为活动主要为农业活动、生活污水污染和人类工程活动造成的土地利用方式转变等, 结构性因素主要表现为地形、土壤母质类型和流域产汇流格局等 [20]. 地下水硝酸盐质量浓度变程相对最大, 其空间自相关距离大于土壤全氮和土壤可溶硝态氮, 人为因素对硝酸盐空间变异的影响作用相对最强, 与地下水硝酸盐严重超标点主要以点状分布于沟谷居民用地内相一致 [图8(b)]. 土壤全氮半方差函数决定系数(R^2)相对最高, 为0.843, 地下水硝酸盐和土壤可溶硝态氮模型决定系数相对低于

土壤全氮,分别为 0.653 和 0.531,土壤全氮空间变异保持着较高的内在自相关关系,主要受盆地地形“源-汇”格局控制;土壤全氮和地下水硝酸盐模型拟合残差处于较低水平,模型拟合精度相对较高。

2.5 地下水硝酸盐同位素特征

2.5.1 氮氧双同位素特征

结合滦平盆地地下水水流系统和潜在硝酸盐来源,采用硝态氮氮氧双同位素联合法 (bi-plot approach, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) 示踪地下水硝酸盐来源^[14, 22, 23],将浅层地下水、承压水、泉和地表水及大气降水样品、养殖场排水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 同位素特征值绘制成图 10。根据分析结果,研究区水体 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值范围为 2.33‰~11.67‰,其中地下水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值范围为 3.49‰~11.55‰,平均为 6.40‰;地表水水库 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值 3.80‰~11.67‰,大石门处水库 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值为 11.67‰;泉水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值为 2.33‰~4.15‰,相对最低。水体 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值范围为 -10.56‰~8.61‰。与此同时,区内典型大气降水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值为 3.94‰~13.10‰;养鸭场一处废水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值为 -5.22‰;5 处化肥样品中酰胺态氮肥尿素 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值为 -0.21‰,有机可溶肥 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值为 3.53‰,含硝态氮肥复合肥 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值 -4.45‰~0.34‰。居民用地地下水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值平均为 7.07‰,高于旱地 4.15‰和水库 6.73‰。

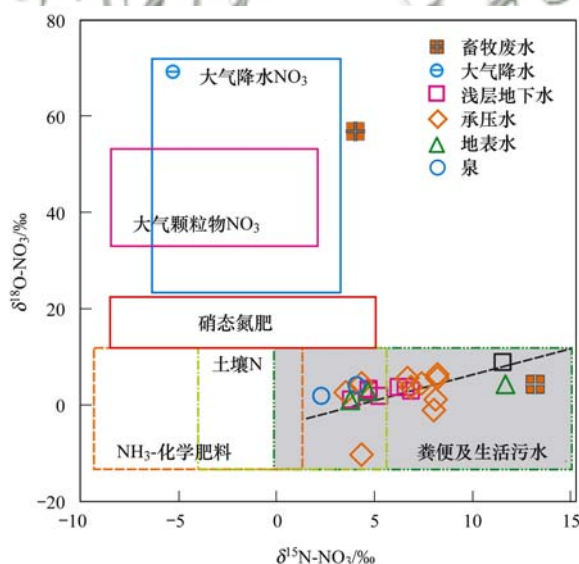


图 10 研究区水样 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 同位素特征值

Fig. 10 The $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ isotopic characteristic values in the study area

2.5.2 地下水硝酸盐迁移转化规律

为进一步探究地下水中硝酸盐的迁移转化规律,通过放射性碳同位素测年反映不同含水层地下水循环深度,分析地下水硝酸盐在地下环境中的归

趋行为;再结合水体硝酸盐质量浓度和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 同位素关系,地下水 $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$ 同位素含量特征进一步解析地下水硝酸盐迁移转化规律。研究区大石门沟口浅层地下水 ^{14}C 校正年龄为 180 a, NO_3^- 含量为 $327.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 为 11.55‰;两间房沟口深层地下水 ^{14}C 校正年龄为 340 a, NO_3^- 质量浓度为 $4.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 为 5.26‰;盆地中部边营和花楼沟承压自流井地下水 ^{14}C 校正年龄分别为 34 490 a 和 4 650 a。 NO_3^- 质量浓度均为 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值分别为 4.31‰和 8.31‰。地下水硝酸盐污染主要分布于浅层地下水,随着地下水循环深度增大,其补给途径随之增大,地下水环境封闭程度亦相对增加,由氧化环境逐渐变为还原环境,硝态氮质量浓度明显降低,地下水水流系统中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 NO_3^- 质量浓度呈正相关关系,与地下循环深度(地下水年龄)呈负相关关系。

土壤氮素和包气带氮素在硝化细菌作用下淋滤垂向迁移至地下水中,硝化作用过程中微生物偏好质子较轻的元素,使得硝化产生的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 同位素值较轻。根据 NO_3^- 质量浓度的自然对数与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 关系可以反映地下水中反硝化作用,若 NO_3^- 质量浓度的自然对数与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 呈线性负相关关系,则地下水中反硝化作用强度高^[24]。由图 11 可以看出,研究区地下水 NO_3^- 质量浓度自然对数与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 呈较弱的正相关关系,包气带至浅层地下水氮循环过程以硝化作用为主,深层地下水反硝化作用逐渐增强。水化学 Pearson 相关关系表明(表 1),地下水 NO_3^- 质量浓度与 SO_4^{2-} 质量浓度相关关系显著,通过 $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$ 同位素示踪地下

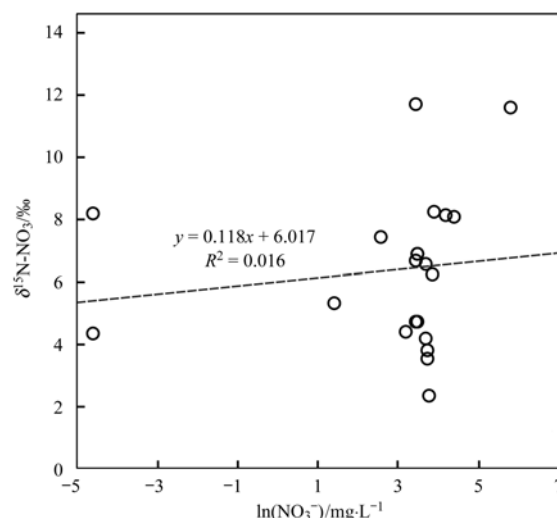


图 11 地下水 NO_3^- 质量浓度自然对数与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 关系

Fig. 11 Correlation between natural logarithm of the groundwater nitrate concentration and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ isotopic

水 SO_4^{2-} 来源一定程度上能反映地下水中硝酸盐来源. 通过大石门-两间房 8 处样品 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 同位素特征值可以看出 (图 12), 地下水 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 范围为 $5.5\text{‰}\sim 7.4\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 范围为 $4.5\text{‰}\sim 5.1\text{‰}$, 分布较为集中.

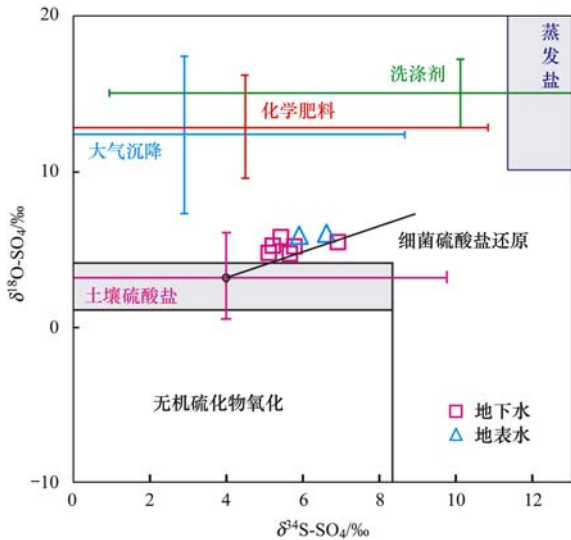


图 12 研究区水样 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 与 $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ 同位素特征值

Fig. 12 The $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ isotopic characteristic values in the study area

3 讨论

3.1 基于氮氧双同位素的地下水硝酸盐来源示踪

地下水硝酸盐来源主要有土壤有机质来源, 居民生活污水与垃圾粪便、化学肥料、大气氮氧化物干湿沉降以及污水灌溉等. 根据前人研究^[25, 26], 大气降水来源 $\delta^{15}\text{N}$ 范围为 $-8.0\text{‰}\sim 2.0\text{‰}$, 化学肥料 $\delta^{15}\text{N}$ 范围为 $-7.4\text{‰}\sim 6.8\text{‰}$, 生活污水 $\delta^{15}\text{N}$ 范围为 $-8.0\text{‰}\sim 15.0\text{‰}$, 家畜粪尿 $\delta^{15}\text{N}$ 范围为 $10.0\text{‰}\sim 22.0\text{‰}$, 土壤有机质 $\delta^{15}\text{N}$ 范围 $4.0\text{‰}\sim 9.0\text{‰}$. 与此同时, 硝化作用产生的硝酸盐 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 值为 $-10\text{‰}\sim 10\text{‰}$ ^[27]. 综合水体 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 在图 10 中位置, 地下水硝酸盐污染主要为家畜粪尿和生活污水的混合污染, 少部分 NO_3^- 来源于化学肥料和土壤氮素. 大石门水库 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 值介于 $10.0\text{‰}\sim 15.0\text{‰}$ 之间, 属于家畜粪尿和生活污水的混合污染^[25]. 根据硝酸盐 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 值范围判断, 除 1 处样品 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 值不在 $-10\text{‰}\sim 10\text{‰}$ 范围内, 其他样品同位素特征值均在硝化反应的特征值范围内, 且 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 与水 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 呈正相关关系, 研究区地下水氮素的迁移转化过程以硝化作用为主^[24].

生活污水及粪便中含有大量 Cl^- , 居民建设用地周围地下水高浓度 NO_3^- 多伴随有 NaCl 等营养盐的输入^[16], 研究区地下水 NO_3^- 与 Cl^- 质量浓度相

关系系数为 0.554, 水化学组分相关关系表明地下水 NO_3^- 质量浓度与生活污染来源密切相关. 与此同时, 研究区地下水 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 特征值 (图 12) 与山地枣庄市南部蔬菜大棚种植区域 $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ 值范围 ($1.3\text{‰}\sim 3.5\text{‰}$) 相近, 符合亚洲化肥中 $\delta^{34}\text{S}$ 值的宽泛范围 ($-5\text{‰}\sim 17\text{‰}$)^[28] 及四川盆地地下水化肥过磷酸钙 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围 ($-5.6\text{‰}\sim 7.7\text{‰}$)^[29~31], 推断研究区存在化肥淋滤污染, 地下水 SO_4^{2-} 来源于土壤有机物氧化和化肥淋滤, 印证了化学肥料亦为地下水硝酸盐污染来源之一.

3.2 盆地系统对地下水硝酸盐归趋的影响

地下水硝酸盐污染主要受流域地形、土地利用类型、降雨入渗补给量、土壤类型、包气带介质渗透系数、下垫面结构、地下水水位埋深、土壤全氮等自然因素控制, 受农业活动化肥使用、家畜粪尿和生活污水污染、人类活动造成的土地利用方式转变等人为因素影响^[20, 21]. 山区盆地作为相对独立的地貌单元, 具有封闭的汇水区域, 对山区景观分布格局具有明显的控制作用, 影响着流域产汇流格局、土壤氮素分布和循环特征, 土壤类型、土地利用方式、地下水流动系统和人类聚居和农业活动空间分布特征, 将盆地系统作为独立单元研究地下水硝酸盐污染来源和归趋规律十分必要.

盆地地下水系统可分为补给区、径流区和排泄区, 山前地下水补给区的土地利用类型主要为林地、灌木林地, 林地区地下水体中硝酸盐主要受包气带理化性质控制, 土壤有机氮硝化作用是地下水体中硝酸盐的主要来源^[12]. 土壤类型以石质、砾质的粗骨土为主, 包气带土壤渗透性能好, 地下水埋深相对较大. 土壤水饱和度较低, 排水通气良好, 有机质含量较高, 地下水环境以氧化环境为主, 基本无反硝化作用. 该区域产水和土壤保持能力强^[7], 林地、灌木林地地下水受硝酸盐污染影响较小.

地下水径流区为研究区盆地平原山前大部分山间沟谷区域, 村庄密集, 为农牧业活动和居民建设用地主要集中区. 近年来, 耕地、经济林园地居民建设用地土地利用地相对增加^[7], 土地利用类型的变化也使得植被、土壤、微生物种群等因素发生变化^[16], 直接或间接地影响着包气带和地下水氮循环过程. 居民建设用地的增加, 乔木林地的减少使得流域下垫面条件发生变化, 改变了流域产流过程和地下水补给、径流、排泄条件, 使得包气带水分含量变化, 土壤微生物硝化-反硝化作用过程受到影响^[17, 32]. 农用地和居民建设用地则集中于沟谷两侧, 受人类活动影响, 畜禽养殖、生活污水等点源排放和农业面源、土壤氮素淋失等因素都增加了 TN 的释放^[8], 如王方

方等^[33]的研究发现,北方农业耕作制度对农田-畜禽养殖系统氮素梯级流动具有重要影响,2000~2015年,农田生产系统氮输入量增加了24.25%,畜禽养殖系统氮输入量增加了67.78%。

包气带理化性质和地下水运动变化则改变了污染物的迁移运输路径,地下水径流区土壤类型以棕壤、褐土为主,土壤质地以沙壤土为主,土壤水饱和度相对高于上游补给区,地下水位埋深较补给区变浅,且第四系覆盖厚度较薄,地下水径流速度快,包气带防污性能较弱。降雨入渗多为暴雨径流,土壤残留化学肥料氮素、家禽粪尿和生活污水污染物向地下水中迁移转化迅速,居民用地和旱地区域地下水硝酸盐污染严重。

土壤全氮含量一定程度上可以反映包气带至地下水含水层间氮素的供应含量^[20],不同土地利用类型土壤营养物质全氮的含量特征通过包气带硝化细菌转化垂向淋滤迁移^[19]。径流区和盆地山前区域土壤全氮流失明显,由于土壤氮库和时滞效应的影响,农业面源和生活污染源对下游河流和密云水库流域TN的影响可能长期存在。与此同时,地下水径流区水化学溶滤作用和浅层地下水蒸发浓缩作用影响着水体TDS和氮含量的协同增加^[34],与化学淋滤来源 SO_4^{2-} 与家禽粪尿和生活污水来源 Cl^- 来源显著正相关。山区地下水径流区下垫面为基岩,以砂岩泥岩互层为主,为相对隔水层,生活污水和暴雨径流淋滤入渗产流沿第四系松散堆积物含水层与下垫面基岩接触带向下游汇流,使得地下水硝酸盐污染主要集中于浅层地下水,硝酸盐质量浓度逐渐升高。浅层地下水环境以氧化环境为主,包气带-地下水潜流带氮循环过程依然以硝化作用为主,氮素形态以硝态氮为主。随着地下水循环深度增大,地下水年龄增大,地下水环境由氧化环境逐渐过渡为还原环境,深层地下水硝酸盐质量浓度较低,与杨静等^[21]的研究发现地下水硝酸盐质量浓度与降雨入渗补给量、渗透系数和土壤全氮含量具有良好的正响应关系,与地下水位埋深呈负响应关系较为一致。地下水排泄带主要位于盆地中部潮河干流河谷区域,地下水与地表水交换作用强烈,地下水埋深最浅,氮素向地表水汇集,对密云水库造成污染风险。独立的水文条件使得盆地流域系统控制着暴雨径流面源污染的“源-汇”风险格局,影响着地下水污染物的迁移转化,地下水硝酸盐污染防治与水源涵养区保护需从盆地流域整体出发。

4 结论

(1) 滦平盆地地下水氮素主要为硝态氮,硝酸

盐污染主要集中于浅层地下水中;地下水 NO_3^- 质量浓度超国标地下水Ⅲ类标准样品占比为13.79%,超标范围为1.04~3.86倍;超WHO饮用水标准样品占比为37.93%,超标范围为1.08~6.83倍。

(2) 地下水硝酸盐污染与土地利用类型密切相关,居民用地、旱地区域地下水 NO_3^- 质量浓度相对较高。地下水 NO_3^- 质量浓度、土壤全氮、浅层土壤可溶硝态氮空间变异具有中等强度的空间自相关性,空间分异受结构性因素和人为因素共同作用影响。

(3) 通过水体环境稳定同位素特征和放射性碳同位素测年显示,研究区地下水硝酸盐污染主要位于地下水径流区,硝化作用是包气带-地下水主导的氮循环过程。地下水硝酸盐来源主要为家畜粪尿和生活污水的混合污染,其次为化学肥料淋滤污染。

参考文献:

- [1] 孙思奥,郑翔益,刘海猛. 京津冀城市群虚拟水贸易的近远程分析[J]. 地理学报, 2019, 74(12): 2631-2645.
Sun S A, Zheng X Y, Liu H M. Local and distant virtual water trades in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. Acta Geographica Sinica, 2019, 74(12): 2631-2645.
- [2] 茹淑华,张国印,孙世友,等. 河北省地下水硝酸盐污染总体状况及时空变异规律[J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(5): 48-52.
Ru S H, Zhang G Y, Sun S Y, et al. Status of the contamination and spatial-temporal variations of nitrate in groundwater of Hebei Province, China [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2013, 30(5): 48-52.
- [3] Xing L N, Guo H M, Zhan Y H. Groundwater hydrochemical characteristics and processes along flow paths in the North China Plain [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, 70-71: 250-264.
- [4] Domagalski J, Lin C, Luo Y, et al. Eutrophication study at the Panjiakou-Daheiting Reservoir system, northern Hebei Province, People's Republic of China; Chlorophyll-a model and sources of phosphorus and nitrogen [J]. Agricultural Water Management, 2007, 94(1-3): 43-53.
- [5] Zhang Q Q, Wang H W, Wang L. Tracing nitrate pollution sources and transformations in the over-exploited groundwater region of north China using stable isotopes [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2018, 218: 1-9.
- [6] 孙厚云,卫晓锋,甘凤伟,等. 滦河流域中上游富镭地下水成因类型与形成机制[J]. 地球学报, 2020, 41(1): 65-79.
Sun H Y, Wei X F, Gan F W, et al. Genetic type and formation mechanism of strontium-rich groundwater in the upper and middle reaches of Luanhe River basin [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2020, 41(1): 65-79.
- [7] 许丁雪,吴芳,何立环,等. 土地利用变化对生态系统服务的影响——以张家口-承德地区为例[J]. 生态学报, 2019, 39(20): 7493-7501.
Xu D X, Wu F, He L H, et al. Impact of land use change on ecosystem services: case study of the Zhangjiakou-Chengde area [J]. Acta Ecologica Sinica, 2019, 39(20): 7493-7501.
- [8] 鲁垠涛,刘芳,姚宏,等. 北京密云水库小流域地下水硝酸盐污染来源示踪[J]. 环境化学, 2016, 35(1): 180-188.
Lu Y T, Liu F, Yao H, et al. Source analysis of nitrate pollution source in groundwater in a small watershed of Miyun Reservoir in

- Beijing[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(1): 180-188.
- [9] Yu Y L, Song X F, Zhang Y H, *et al.* Identification of key factors governing chemistry in groundwater near the water course recharged by reclaimed water at Miyun County, northern China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(9): 1754-1763.
- [10] Peters M, Guo Q J, Strauss H, *et al.* Contamination patterns in river water from rural Beijing: a hydrochemical and multiple stable isotope study [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **654**: 226-236.
- [11] Yang J, Reichert P, Abbaspour K C, *et al.* Hydrological modelling of the Chaohe Basin in China: statistical model formulation and Bayesian inference [J]. *Journal of Hydrology*, 2007, **340**(3-4): 167-182.
- [12] 张妍, 毕直磊, 张鑫, 等. 土地利用类型对渭河流域关中段地表水硝酸盐污染的影响[J]. *生态学报*, 2019, **39**(12): 4319-4327.
- Zhang Y, Bi Z L, Zhang X, *et al.* Effects of land-use types on nitrate pollution of surface water in Guanzhong area in the Weihe River basin[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2019, **39**(12): 4319-4327.
- [13] Zhang H, Xu Y, Cheng S Q, *et al.* Application of the dual-isotope approach and Bayesian isotope mixing model to identify nitrate in groundwater of a multiple land-use area in Chengdu Plain, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **717**: 137134.
- [14] 孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 等. 基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源[J]. *环境科学*, 2018, **39**(6): 2624-2631.
- Kong X L, Wang S Q, Ding F, *et al.* Source of nitrate in surface water and shallow groundwater around Baiyangdian Lake area based on hydrochemical and stable isotopes[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2624-2631.
- [15] 徐进, 何江涛, 彭聪, 等. 柳江盆地浅层地下水硝酸盐水特征和成因分析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(9): 4142-4149.
- Xu J, He J T, Peng C, *et al.* Characteristics and genesis of NO_3^- type water in shallow groundwater in Liujiang Basin [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4142-4149.
- [16] 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 X, Zhu C F. The nitrate content characteristics of shallow groundwater in Jinjiang City, Fujian Province, and their hydrochemical indication significance [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2014, **35**(2): 177-182.
- [17] Matiatos I. Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: a case study of Asopos Basin (Central Greece) [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 802-814.
- [18] 梁慧雅, 王仕琴, 魏守才. 华北山前平原典型厚包气带硝态氮分布累积规律[J]. *土壤*, 2017, **49**(6): 1179-1186.
- Liang H Y, Wang S Q, Wei S C. Nitrate distribution and accumulation in deep unsaturated zone soils in piedmont of North China Plain[J]. *Soils*, 2017, **49**(6): 1179-1186.
- [19] 高太忠, 付海燕. 氮在河北平原包气带中的迁移转化机制[J]. *安全与环境学报*, 2015, **15**(1): 217-221.
- Gao T Z, Fu H Y. Migration and transformation regularity of nitrogen in vadose zone in Hebei plain[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, **15**(1): 217-221.
- [20] 李龙, 秦富仓, 姜丽娜, 等. 区县域尺度土壤全氮的空间分布格局分析[J]. *生态学报*, 2020, **40**(5): 1572-1579.
- Li L, Qin F C, Jiang L N, *et al.* Spatial distribution patterns of soil total nitrogen at a county scale[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2020, **40**(5): 1572-1579.
- [21] 杨静, 肖天昀, 李海波, 等. 江汉平原地下水中硝酸盐的分布及影响因素[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(2): 710-718.
- Yang J, Xiao T Y, Li H B, *et al.* Spatial distribution and influencing factors of the NO_3^- -N concentration in groundwater in Jiangnan Plain [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(2): 710-718.
- [22] 路路, 戴尔阜, 程千钊, 等. 基于水环境化学及稳定同位素联合示踪的土地利用类型对地下水水体氮素归趋影响[J]. *地理学报*, 2019, **74**(9): 1878-1889.
- Lu L, Dai E F, Cheng Q D, *et al.* The sources and fate of nitrogen in groundwater under different land use types: Stable isotope combined with a hydrochemical approach [J]. *Acta Geographica Sinica*, 2019, **74**(9): 1878-1889.
- [23] Otero N, Torrentó C, Soler A, *et al.* Monitoring groundwater nitrate attenuation in a regional system coupling hydrogeology with multi-isotopic methods: The case of Plana de Vic (Osona, Spain)[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2009, **133**(1-2): 103-113.
- [24] 傅雪梅, 孙源媛, 苏婧, 等. 基于水化学和氮氧双同位素的地下水硝酸盐源解析[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(9): 3951-3958.
- Fu X M, Sun Y Y, Su J, *et al.* Source of nitrate in groundwater based on hydrochemical and dual stable isotopes [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(9): 3951-3958.
- [25] 徐春英, 李玉中, 李巧珍, 等. 山东潍坊地下水硝酸盐污染现状及 $\delta^{15}\text{N}$ 溯源[J]. *生态学报*, 2011, **31**(21): 6579-6587.
- Xu C Y, Li Y Z, Li Q Z, *et al.* Nitrate contamination and source tracing from NO_3^- - $\delta^{15}\text{N}$ in groundwater in Weifang, Shandong Province [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2011, **31**(21): 6579-6587.
- [26] Spalding R F, Hirsh A J, Exner M E, *et al.* Applicability of the dual isotopes $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to identify nitrate in groundwater beneath irrigated cropland [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2019, **220**: 128-135.
- [27] Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems[A]. In: Michener R, Lajtha K (Eds.). *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. 2nd ed. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2007. 375-449.
- [28] 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.
- [29] Zhou J W, Zhang Y P, Zhou A G, *et al.* Application of hydrochemistry and stable isotopes ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$) to trace natural and anthropogenic influences on the quality of groundwater in the piedmont region, Shijiazhuang, China [J]. *Applied Geochemistry*, 2016, **7**: 63-72.
- [30] Chen J Y, Tang C Y, Yu J J. Use of ^{18}O , ^2H and ^{15}N to identify nitrate contamination of groundwater in a wastewater irrigated field near the city of Shijiazhuang, China [J]. *Journal of Hydrology*, 2006, **326**(1-4): 367-378.
- [31] Li X D, Masuda H, Kusakabe M, *et al.* Degradation of groundwater quality due to anthropogenic sulfur and nitrogen contamination in the Sichuan basin, China [J]. *Geochemical Journal*, 2006, **40**(4): 309-332.

- [32] Wang S Q, Zheng W B, Currell M, *et al.* Relationship between land-use and sources and fate of nitrate in groundwater in a typical recharge area of the North China Plain[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **609**: 607-620.
- [33] 王方方, 王延华, 蔡祖聪, 等. 耕作制度对河北农业生产系统氮流的影响[J]. *环境科学与技术*, 2019, **42**(5): 174-180.
- Wang F F, Wang Y H, Cai Z C, *et al.* Influence of farming system on the nitrogen flow in the agricultural production system in Hebei Province[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **42**(5): 174-180.
- [34] 李文赞, 李叙勇, 王晓学. 20 年来密云水库主要入库河流总氮变化趋势和影响因素[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(11): 3047-3052.
- Li W Z, Li X Y, WANG X X. Trends in the total nitrogen concentration and the major influencing factors in the main rivers flowing into the Miyun Reservoir in recent 20 years[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(11): 3047-3052.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjkx.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论.重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克)、m(米)、h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1), (2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102, 010-62849343;传真:010-62849343;E-mail:hjkx@rcees.ac.cn;网址:www.hjkx.ac.cn

CONTENTS

Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, XU Jian-tie, <i>et al.</i> (4767)
Contribution of Emissions from Cement to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (4776)
Audit Indicators and Suggested Ranges for Data Validation of Chemical Components in Ambient PM _{2.5} : A Case Study of the Yangtze River Delta	 ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (4786)
Size Distribution of Particulate Chemical Components in Nanjing Jiangbei New Area	ZHANG Yu-xiu, YU Xing-na, LIU Si-jia, <i>et al.</i> (4803)
Seasonal Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhengzhou	ZHANG Jian-fei, JIANG Nan, DUAN Shi-guang, <i>et al.</i> (4813)
Characteristics, Sources, and Health Risks of Elements in PM _{2.5} in Shanxi University Town	LI Xue-mei, MU Ling, TIAN Mei, <i>et al.</i> (4825)
Spatio-temporal Evolution of PM _{2.5} Concentration During 2000-2019 in China	XIA Xiao-sheng, WANG Jun-hong, SONG Wei-dong, <i>et al.</i> (4832)
Differences in Pollution Characteristics Under the Southerly and Easterly Wind in Beijing	YIN Xiao-mei, QIAO Lin, ZHU Xiao-wan, <i>et al.</i> (4844)
Transport Characteristics of Air Pollution in Tianjin Based on Weather Background	CAI Zi-ying, YAN Xu, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4855)
Influence of Meteorological Conditions on Ozone Pollution at Shangdianzi Station Based on Weather Classification	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4864)
Accurate Identification of Ambient VOCs Emission Sources in an Industrial Park Using On-Line Monitoring Data	SUN Jia-ning, XIE Shao-dong (4874)
Characteristics, Atmospheric Reactivity, and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Wuhu	GAO Kang, ZHANG Hui, LIU Meng-di, <i>et al.</i> (4885)
Water Quality Response to Landscape Pattern at Different Spatial Scales in Baihe River in the Upper Reaches of the Miyun Reservoir ...	ZHANG Wei-wei, LI Xiao-na, WANG Chao, <i>et al.</i> (4895)
Concentration and Carbon Isotope Composition of DOC and DIC in the Miyun Reservoir Watershed in Summer	CHEN Ji-ji, GUO Jing, XU Su-shi, <i>et al.</i> (4905)
Variation and Driving Factors of Black Water Event Intensity in Lake Taihu During 2009 to 2018	XIN Hua-rong, ZHU Guang-wei, WANG Xue-song, <i>et al.</i> (4914)
Hydrogeochemical Investigations of Groundwater in the Lingbei Area, Leizhou Peninsula	ZHANG Hong-xin, WU Ya, LUO Wei-yu, <i>et al.</i> (4924)
Source of Groundwater Nitrate in Luanping Basin Based on Multi-environment Media Nitrogen Cycle and Isotopes	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, JIA Feng-chao, <i>et al.</i> (4936)
Metal Distributions and Human Health Risk Assessments on Waters in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, LIANG Yong-ping, <i>et al.</i> (4948)
Absorption and Three Dimensional Fluorescence Spectra of CDOM in the Water of the Taibaishan Nature Reserve	ZHANG Wen-hao, ZHAO Duo-lin, WANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (4958)
Effect of Heavy Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Concentrations in Rivers at River-net Plain	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4970)
Risk Ranking of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in the Aquatic Environment of the Yangtze River Basin	SU Chao, CUI Yan (4981)
Sources and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Jiaxing River Network	YANG Yan-mei, ZHAO Hang-chen, MENG Rui, <i>et al.</i> (4989)
Impact of a Sewage Treatment Plant on the Accumulation of Microplastics in Freshwater Organisms in the Lijiang River of the Guilin Urban Section	 XIE Yuan-shan, ZHANG Qing-ke, ZHANG Li-shan, <i>et al.</i> (4999)
Distribution of Antibiotic Concentration in Domestic Wastewater Treatment Facilities in Villages and Towns	LU Ya-nan, GUO Ya-ni, WANG Kun, <i>et al.</i> (5008)
Microbial Diversity and Influencing Factors in a Small Watershed in Winter	ZHU Jin-shan, QIN Hai-lan, SUN Qi-yao, <i>et al.</i> (5016)
Characteristics of Organic Matter in Sediments During the Thermal Stratification of a Reservoir and Effects on an Aerobic Denitrifier	WANG Tong, WEN Gang, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5027)
Microbial Diversity Analysis of WWTPs Based on Hybrid-MBBR Process in a Low Temperature Season in the Yangtze River Delta	HAN Wen-jie, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (5037)
Effects of Phytoplankton Classifications on the Relationship Between Phytoplankton Community and Environment in Summer Subtropical Reservoirs, Southern China	 GUO Fang, GU Ji-Guang, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (5050)
Remote Sensing Classification of Urban Black-odor Water Based on Decision Tree	LI Ling-ling, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (5060)
Enhanced Membrane Anti-fouling Ability of Anaerobic Membrane Bioreactor Equipped with Bio-electrochemical System Using Nano-zero-valent Iron and Its Regulation Mechanism	 PAN Yang, NIU Cheng-xin, ZHI Zhong-xiang, <i>et al.</i> (5073)
Effects of Temperature and Substrate Concentration on N ₂ O Release of ANAMMOX Process	WANG Si-ke, YU Heng, ZUO Jian-e (5082)
Characteristics of Nutrient Removal in a Pilot-scale A ² /O with Mixture of Sludge Fermentation Liquor and Tail Water as External Carbon Source	 RONG Yi, SHAO Jin-bo, YU You-cheng, <i>et al.</i> (5089)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Operation of a Continuous-Flow Reactor with Partial Nitrification Granules	 ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, <i>et al.</i> (5097)
Effects of Mesophilic Anaerobic Digestion and Thermophilic Anaerobic Digestion on the Risk and Stability of Heavy Metals in Sludge	TIAN Zhong-ke, WANG Fen, YAN Zhao (5106)
Quantitative Evaluation of Human Health Risk of Heavy Metals in Soils Based on Positive Matrix Factorization Model and Geo-statistics	HAN Lin, XU Xi-bo (5114)
Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in the Soil of Redevelopment Industrial Sites	SHEN Cheng, LIU Fu-wen, WU Jian, <i>et al.</i> (5125)
Investigating Adsorption of Naphthalene to Organo-Modified Montmorillonites and Influencing Factors	HOU Jing-wen, SHI Wei-lin, GAO Juan (5133)
Effects of Ferrous Sulfate and Ferric Nitrate on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, CHEN Yong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (5143)
Effects of Intercropping of <i>Brassica chinensis</i> L. and <i>Tagetes patula</i> L. on the Growth and Cadmium Accumulation of Plants	YAN Xiu-xiu, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (5151)
Effects of Heavy Metal-immobilizing Bacteria on Reducing Wheat Uptake Cd by Regulation Soil Iron Oxides	WANG Xiao-yu, HAN Hui (5160)
Sustained Effects of Remediation Materials on Soil Copper Remediation Under Oil-Rice Rotation	ZHAO Ying-ying, LI Hong-chuan, HU Hong-xiang, <i>et al.</i> (5168)
Impacts of Nitrogen Application on Ammonia Volatilization During Maize Season in Northern China	ZHANG Wei, NI Bang, XU Xiu-chun, <i>et al.</i> (5176)
Effect of Biochar on Changes of the Temperature Sensitivity of Soil Respiration and Bacterial Community Structure	CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (5185)
Effects of Heavy Metal Contents on Phyllosphere and Rhizosphere Fungal Communities for <i>Bathriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings Area	 JIA Tong, GUO Ting-yan, WANG Rui-hong, <i>et al.</i> (5193)
Advances in Microbe-Derived Taste and Odor Compounds in Typical Aquatic Ecosystems	ZHANG Hai-han, MIAO Yu-tian, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5201)