

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第11期

Vol.36 No.11

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京市大气气溶胶中糖类化合物的组成及来源	梁林林, Guenter Engling, 段凤魁, 马永亮, 程远, 杜祯宇, 贺克斌 (3935)
北京大气 PM _{2.5} 与惰性 SiO ₂ 的生物毒性比较	刘梦娇, 黄艺, 文航, 邱国玉 (3943)
APEC 期间北京及周边城市 AQI 区域特征及天气背景分析	高庆先, 刘俊蓉, 王宁, 李文涛, 高文康, 苏布达 (3952)
2000~2014 年北京市 SO ₂ 时空分布及一次污染过程分析	程念亮, 张大伟, 李云婷, 陈添, 李金香, 董欣, 孙瑞雯, 孟凡 (3961)
利用 SPAMS 研究石家庄市冬季连续灰霾天气的污染特征及成因	周静博, 任毅斌, 洪纲, 路娜, 李治国, 李雷, 李会来, 靳伟 (3972)
长江三角洲夏季一次典型臭氧污染过程的模拟	张亮, 朱彬, 高晋徽, 康汉青, 杨鹏, 王红磊, 李月娥, 邵平 (3981)
珠江三角洲区域污染分布及其垂直风场特征	刘建, 吴兑, 范绍佳 (3989)
春季黄渤海海水中尿素分布特征及溶解态氮的组成	李志林, 石晓勇, 张传松 (3999)
洱海流域农业用地与入湖河流水质的关系研究	庞燕, 项颂, 储昭升, 薛力强, 叶碧碧 (4005)
大辽河主要污染源营养盐输入特征	马迎群, 张雷, 赵艳民, 秦延文, 潘晓雪, 曹伟, 刘志超, 杨晨晨 (4013)
三峡库区大宁河沉积物营养盐时空分布及其与叶绿素的相关性分析	张永生, 李海英, 任家盈, 卢佳 (4021)
不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究	李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安, 袁道先, 刘文, 张陶, 莫雪 (4032)
周丛生物存在下不同水层氧化还原带的分布及其与微生物的关联	王逢武, 刘玮, 万娟娟, 杨嘉利, 刘雪梅, 向速林, 吴永红 (4043)
华北低平原区地下水中氟分布特征及形成原因: 以南皮县为例	孔晓乐, 王仕琴, 赵焕, 袁瑞强 (4051)
某市典型地段地表水及地下水中氟喹诺酮类抗生素分布特征	崔亚丰, 何江涛, 苏思慧, 杨蕾, 乔肖刚 (4060)
乳山湾邻近海域沉积物中好氧氨氧化微生物分布特征	贺惠, 甄毓, 米铁柱, 张玉, 付璐璐, 于志刚 (4068)
青木关地下河中溶解态甾醇来源及迁移、转化特征	梁作兵, 沈立成, 孙玉川, 王尊波, 江泽利, 张媚, 廖昱, 谢正兰, 张远瞩 (4074)
多环芳烃在岩溶地下表层沉积物-水相的分配	蓝家程, 孙玉川, 肖时珍 (4081)
降雨期间岩溶地下河溶解态多环芳烃变化特征及来源解析	江泽利, 孙玉川, 王尊波, 梁作兵, 任坤, 谢正兰, 张媚, 廖昱 (4088)
重庆南山老龙洞地下河系统重金属分布、迁移及自净能力	任坤, 梁作兵, 于正良, 张宇, 王蓉, 袁道先 (4095)
三峡水库消落带植物汞的分布特征	梁丽, 王永敏, 李先源, 唐振亚, 张翔, 张成, 王定勇 (4103)
物理和生物组合扰动对底泥微界面过程的影响	王忍, 李大鹏, 黄勇, 刘焱见, 陈俊 (4112)
超声、过硫酸钾协同去除水中诺氟沙星的效果	魏红, 史京转, 李佳霖, 李克斌, 赵琳, 韩凯 (4121)
载银活性炭活化过硫酸钠降解酸性橙 7	王忠明, 黄天寅, 陈家斌, 李文卫, 张黎明 (4127)
TiO ₂ 降解迪美唑的动力学及活性物质分析	陈冬梅, 喻泽斌, 孙蕾, 黄俊, 高丽红, 李明洁 (4135)
单宁酸铁吸附去除水中无机氮的性能与机制研究	张瑞娜, 李琳, 刘俊新 (4141)
间歇曝气式膜生物反应器对养猪沼液中兽用抗生素的去除特性	丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 宋小燕, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (4148)
单级和两级串联臭氧-生物活性炭深度处理垃圾渗滤液比较研究	杜安静, 范举红, 刘锐, 邱松凯, 文晓刚, 陈吕军 (4154)
水力停留时间和溶解氧对陶粒 CANON 反应器的影响	王会芳, 付昆明, 左早荣, 仇付国 (4161)
氨氮对 AOB 抑制的形态及规律	崔剑虹, 李祥, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵 (4168)
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水	张诗颖, 吴鹏, 宋吟玲, 沈耀良, 张婷 (4174)
同步硝化反硝化耦合除磷工艺的快速启动及其运行特征	冷璐, 信欣, 鲁航, 唐雅男, 万利华, 郭俊元, 程庆锋 (4180)
HCO ₃ ⁻ 对部分亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺脱氮效能的影响	李祥, 陈宗姮, 黄勇, 袁怡, 刘忻, 张大林 (4189)
ABR 耦合 CSTR 一体化工艺好氧颗粒污泥亚硝化性能调控及稳态研究	巫恺澄, 吴鹏, 沈耀良, 李月寒, 王建芳, 徐乐中 (4195)
活化过硫酸盐对市政污泥调理效果的影响	徐鑫, 濮文虹, 时亚飞, 虞文波, 张诗楠, 宋健, 张昊, 何姝, 杨昌柱, 杨家宽 (4202)
温度分化对 APBR 反应器性能及产甲烷菌群落的影响	谢海迎, 汪鑫, 李牧原, 阎叙西, 五十岚泰夫, 罗锋 (4208)
污染场地修复技术筛选方法及应用	白利平, 罗云, 刘俐, 周友亚, 颜增光, 李发生 (4218)
基于 Monte Carlo 模拟的土壤重金属综合风险评价与案例分析	杨阳, 代丹, 蔡怡敏, 陈卫平, 侯瑜, 杨锋 (4225)
大港工业区土壤重金属污染及生态风险评价	张倩, 陈宗娟, 彭昌盛, 李发生, 谷庆宝 (4232)
缙云山不同土地利用方式对土壤团聚体微生物量碳氮的影响	李增全, 江长胜, 郝庆菊 (4241)
不同秸秆翻埋还田对旱地和水田土壤微生物群落结构的影响	兰木岭, 高明 (4252)
生草果园土壤微生物群落的碳源利用特征	杜毅飞, 方凯凯, 王志康, 李会科, 毛鹏娟, 张向旭, 王婧 (4260)
不同有机物料对东南景天修复重金属污染土壤效率的影响	姚桂华, 徐海舟, 朱林刚, 马嘉伟, 柳丹, 叶正钱 (4268)
组配改良剂对土壤-蔬菜系统铅镉转运调控的场地研究	朱维, 刘丽, 吴燕明, 周航, 邓贵友, 杨文骏, 彭佩钦, 曾敏, 廖柏寒 (4277)
水稻品种及典型土壤改良措施对稻米吸收镉的影响	王美娥, 彭驰, 陈卫平 (4283)
大庆湖泊群水体和淡水鱼中多环芳烃污染特征及生态风险评估	王晓迪, 臧淑英, 张玉红, 王凡, 杨兴, 左一龙 (4291)
覆盖层甲烷氧化动力学和甲烷氧化菌群落结构	邢志林, 赵天涛, 高艳辉, 何芝, 杨旭, 彭绪亚 (4302)
阳极内添加阳离子交换树脂提升铝压“三合一”膜电极 MFC 性能	梅卓, 张哲, 王鑫 (4311)
应用基于单克隆抗体的免疫传感器检测环境中的茚和苯并茚	李鑫, 乔琰, 钟国祯 (4319)
《环境科学》征订启事 (4224) 《环境科学》征稿简则 (4318) 信息 (4080, 4173, 4290, 4301)	

华北低平原区地下水中氟分布特征及形成原因：以南皮县为例

孔晓乐^{1,2}, 王仕琴^{1*}, 赵焕^{1,2}, 袁瑞强³

(1. 中国科学院遗传与发育生物学研究所农业资源研究中心, 中国科学院农业水资源重点实验室, 河北省节水农业重点实验室, 石家庄 050021; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 山西大学环境与资源学院, 太原 030006)

摘要: 华北低平原区区域水资源和农业生产矛盾突出, 深层地下水氟超标进一步限制了区域水资源利用。为了解区域地下水中氟的分布情况及其来源, 在南皮县域内通过野外调查和采样, 利用水文地球化学和稳定同位素相结合的方法对其进行了分析。结果表明, 空间分布上, 浅层地下水低氟中心分布在地表淡水水库——大浪淀附近, 高氟中心分布在东南和西南部; 深层地下水高氟中心与开采量大的区域分布一致。局部地区受点源(暗管排污)和非点源(深层地下水灌溉)等人为因素的影响出现浅层地下水氟超标现象; 受岩石沉积、水文地质条件等影响所有深层地下水氟质量浓度均超过国家饮用水标准($1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 过量开采深层地下水导致黏土矿物里面的氟离子随释水作用进入水体, 导致氟质量浓度升高。随着浅层微咸水开发利用程度的增加及深层地下水限采压采措施的执行, 华北中东部低平原区区域水环境将发生较大变化, 明确现状条件下地表水和地下水氟污染的原因对未来水资源合理开发利用具有重要意义。

关键词: 氟污染; 地下水; 地表水; 南皮县; 华北低平原区

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)11-4051-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2015.11.014

Distribution Characteristics and Source of Fluoride in Groundwater in Lower Plain Area of North China Plain: A Case Study in Nanpi County

KONG Xiao-le^{1,2}, WANG Shi-qin^{1*}, ZHAO Huan^{1,2}, YUAN Rui-qiang³

(1. Key Laboratory of Agricultural Water Resources, Chinese Academy of Sciences; Hebei Key Laboratory of Water-saving Agriculture, Center for Agricultural Resources Research, Institute of Genetics and Developmental Biology, Chinese Academy of Sciences, Shijiazhuang 050021, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Environment and Resource, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: There is an obvious regional contradiction between water resources and agricultural produce in lower plain area of North China, however, excessive fluorine in deep groundwater further limits the use of regional water resources. In order to understand the spatial distribution characteristics and source of F^- in groundwater, study was carried out in Nanpi County by field survey and sampling, hydrogeochemical analysis and stable isotopes methods. The results showed that the center of low fluoride concentrations of shallow groundwater was located around reservoir of Dalang Lake, and centers of high fluoride concentrations were located in southeast and southwest of the study area. The region with high fluoride concentration was consistent with the over-exploitation region of deep groundwater. Point source pollution of subsurface drainage and non-point source of irrigation with deep groundwater in some regions were the main causes for the increasing F^- concentrations of shallow groundwater in parts of the sampling sites. Rock deposition and hydrogeology conditions were the main causes for the high F^- concentrations ($1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, threshold of drinking water quality standard in China) in deep groundwater. F^- released from clay minerals into the water increased the F^- concentrations in deep groundwater because of over-exploitation. With the increasing exploitation and utilization of brackish shallow groundwater and the compressing and restricting of deep groundwater exploitation, the water environment in the middle and east lower plain area of North China will undergo significant change, and it is important to identify the distribution and source of F^- in surface water and groundwater for reasonable development and use of water resources in future.

Key words: fluoride contamination; groundwater; surface water; Nanpi County; lower plain area of North China

氟是人体生命必不可少的微量元素之一, 是构成牙齿和骨骼的重要元素^[1]。人体适宜的饮用水氟质量浓度为 $0.5 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 国家规定的饮用水标准为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 饮用水中氟含量过低会引起龋齿, 含量过高会引起氟斑牙、氟骨病、软组织损害、甚至发生肿瘤和白血病^[2,3]。地下水是我国村镇的主

要饮用水源, 而地下水氟超标是威胁农村饮用水安

收稿日期: 2015-05-04; 修订日期: 2015-06-29

基金项目: 中国科学院百人计划项目; 国家科技支撑计划项目 (2013BAD05B02)

作者简介: 孔晓乐(1987~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水文水资源和土壤盐渍化, E-mail: xlkong@sjziam.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: sqwang@sjziam.ac.cn

全的因素之一^[4]。华北地区饮用高氟水人口绝对数量和相对比例均居于全国首位,属于高氟水重灾区^[5]。近年来(2005~2010年)华北平原浅层地下水中的氟含量较历史时期(1980~1985年)有含量升高、范围扩大的趋势^[6]。

华北平原是水资源量和农业用水矛盾比较突出的地区。一方面,它是我国的粮食主产区,而区域人均水资源量只有 450 m^3 ,是我国经济发展过程中受水资源制约最严重的地区之一^[7];另一方面,农业用水占地下水总用水量的76%^[8]。而位于华北中东部的低平原区,浅层地下水多咸水分布,农业用水多利用深层地下水,如黑龙港农业区的农业用水量可占当地总用水量的82.4%^[8],可见在华北低平原区水资源短缺问题更加严重和突出。由于地下水的过量开采,已经形成了以天津、沧州和衡水为中心的复合型地下水超采漏斗群,同时引发了地裂缝、地面沉降等一系列的环境问题。为了缓解华北平原水资源危机和深层地下水超采引发的环境问题,2014年6月河北省制定了深层地下水压采限采规划,其中位于华北中东部的沧州市为主要的压采限采区。因此,为解决低平原区水资源问题,一方面正在逐步加强浅层微咸水的利用力度;另一方面加强外流域调水和用水程度。“南水北调”东线工程黄河水和长江水的引入,将引起该区域农业用水转向浅层微咸水和当地雨水、地表水和外来引调地表水等多水源联合利用的模式,同时减少深层地下水的开采。

位于沧州市的南皮县,浅层多微咸水分布,资源量丰富,但开发利用程度低;工农业生产过度依赖深层淡水,导致其超采严重(超采量达2955万 m^3)^[9]。南皮县是浅层微咸水和外来引调水综合利用的典型农业区,也是科技部渤海粮仓县域增粮项目的发源地和典型示范区,地下水中氟的分布特征具有华北低平原区代表性。资料显示南皮县深层地下水氟含量普遍高,一般在 $3\sim 5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[10],高氟地下水更加剧了区域水资源紧缺的矛盾。外源水溶性氟进入土壤后迅速向各个形态转化,存在于土壤中,这对于以后土壤可持续利用和农业生产存在严重的威胁^[11]。南皮县高氟深层地下水利用后进入土壤-植物-地下水循环系统,将导致土壤、浅层地下水氟增加,最终通过食物链进入人体,影响人体健康。可见,受新的用水模式的影响,地表水和地下水的补给关系也将发生新的变化,这将直接影响区域氟的分布以及变化。目前,稳定同位素和水化学相结合的方法在明确不同水体之间补给关系方面已经得到较

广泛的应用。如:可基于同位素瑞利分馏原理,估算线性河流的蒸发以及对地下水的补给关系^[12];通过水体稳定同位素的方法明确大气降水对地表水、地下水的补给关系^[13];采用氯离子和氢氧同位素结合的方法分析地下水的形成演化规律^[14]。因此,在基于同位素方法识别水循环关系的基础上,可以更加明确地表水和地下水氟的空间分布和来源及其相互影响关系,对于预测水循环改变状态下可能引起的生态环境问题,以及水资源合理利用和实现粮食增产以及保障人体健康等方面意义重大。

本文以位于华北东部的沧州市南皮县北部地表水和地下水系统为研究对象,以氢氧同位素为手段研究地表水和地下水之间的补给关系,并在识别地表水和地下水之间的水循环关系的基础上,结合水文地球化学和数理统计的方法,分析地下水中氟的空间分布特征及其不同的影响因素。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

南皮县位于河北省东南部,沧州市南部,北纬 $37^{\circ}50'\sim 38^{\circ}11'$ 、东经 $116^{\circ}32'\sim 117^{\circ}02'$ 。处于内陆平原与滨海平原过渡地区,属黄河、海河冲积平原。全县耕地面积 5.31 万 hm^2 ,水浇地面积 3.52 万 hm^2 。气候为半干旱大陆性季风气候,冬寒雨雪稀少,春旱多风干燥,夏季炎热多雨,降水年际和年内变化很大,多年平均降雨量 535.7 mm ^[15,16]。

南皮县地表水系统发达,除了大运河、漳卫新河、宣惠河、四港新河四条主要的河流和集水区大浪淀外,还包括大浪淀的四条引水渠(一、二、三、四号干渠)、大浪淀排水、肖圈干渠、路东沟等主要的排水沟渠。研究区有4个地下含水层(图1),第Ⅰ含水层组(Q_h):为非承压浅层水,其水位埋深的升降主要与降雨丰枯和开采量有关。以河流冲积物为主,含水层岩性以粉细砂为主,局部有中砂,分选性好,厚度 $5\sim 10\text{ m}$ 。第Ⅱ含水层组(Q_p^3):多为咸水,矿化度 $>5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,分布面积广,目前尚未大面积开采。第Ⅰ、Ⅱ含水层组为浅层地下水,第Ⅲ(Q_p^2)、Ⅳ(Q_p^1)含水层组为深层地下水是农业灌溉和居民饮用水源,并长期处于超采状态,也是区域地面沉降的主要原因^[16,17]。

1.2 样品的采集和分析

本研究采样点主要位于宣惠河以北、四号干渠以西的区域(图2)。以大浪淀引水渠水及其周边地下水为研究对象,分别于2014年8月(雨季)和11

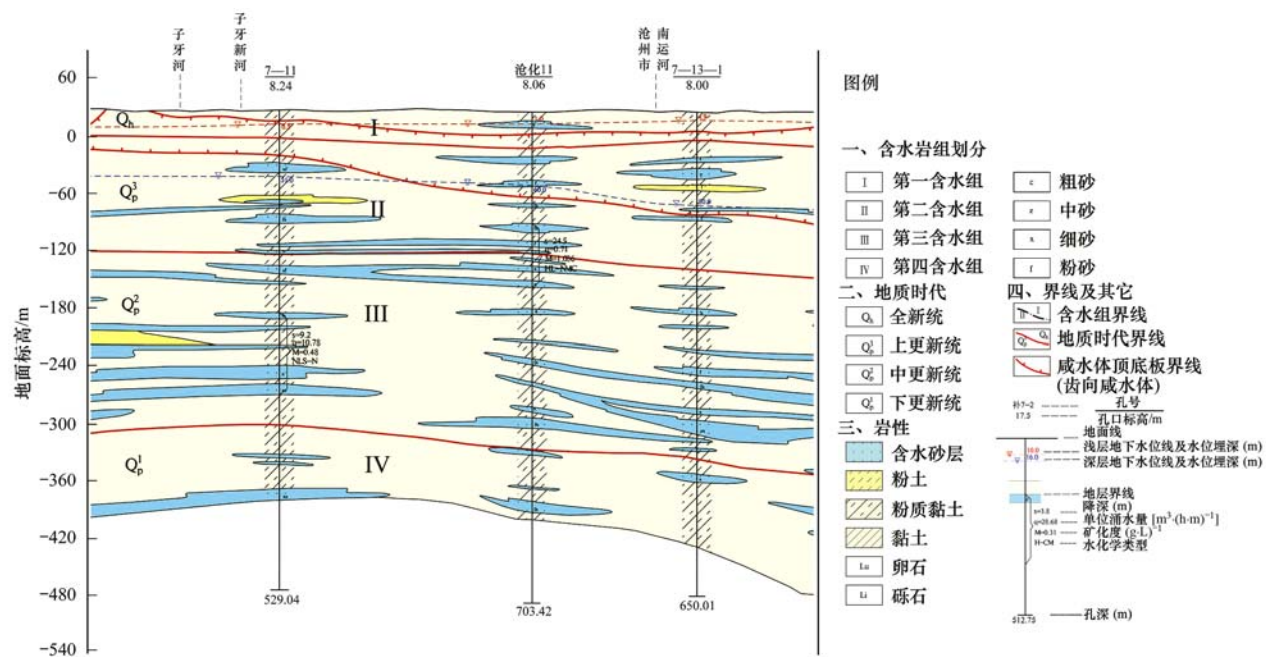


Fig. 1 Hydrogeology profile in Nanpi county

月(旱季)沿主要干沟和河流进行实地调查和水样采集. 采样包括浅层地下水(SG)、深层地下水(DG)、沟渠水(C)和坑塘水(P). 现场调查浅层地下水水位埋深、井深,采用便携式pH计(pH/ORP/DO METER D-75, HORIBAR Scientific, 日本)现场测定pH值和温度,电导率仪(COND METER ES-71, HORIBAR Scientific, 日本)现场测定电导率(EC). 地下水采样前先抽水3 min左右,然后用50 mL和100 mL的塑料瓶采集水样装满并密封带回实验室,放于4℃冰箱保存,一周之内上机分析. 水化学分析

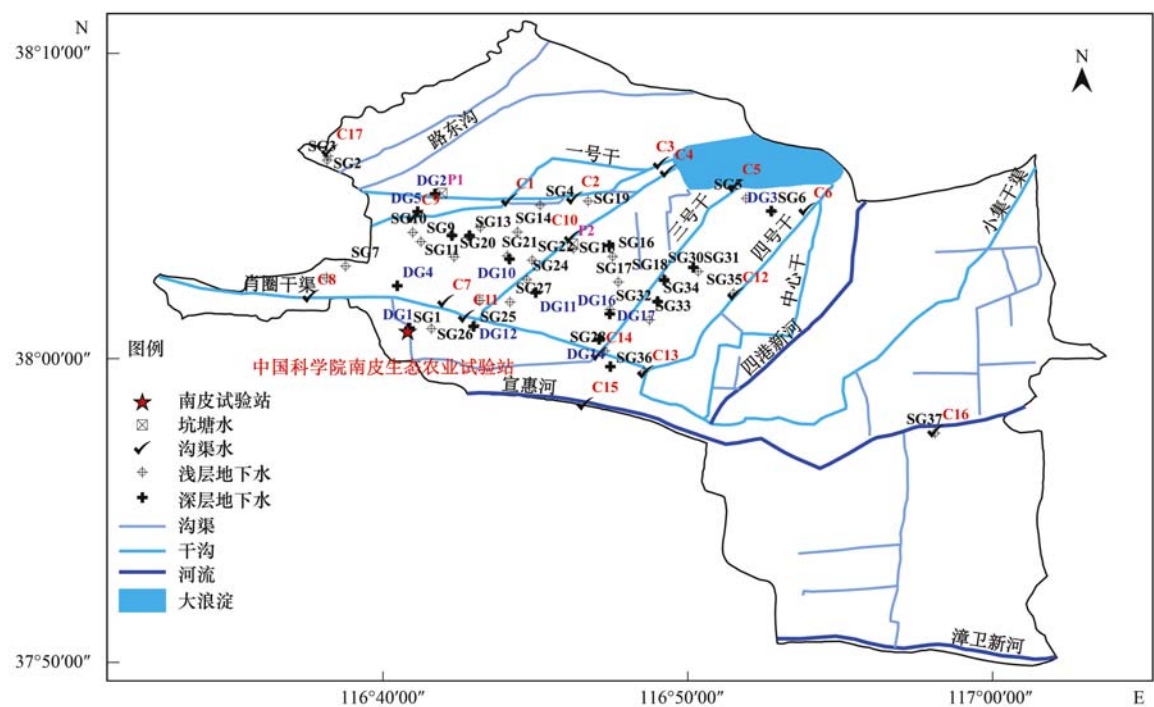


Fig. 2 Distribution of sampling sites in Nanpi county

均在中国科学院农业水资源重点实验室进行,水样 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 采用液相离子色谱(ICS-2100, Dionex, 美国)进行分析, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 采用双指示剂滴定法滴定,所有水样进行阴阳离子平衡验证,保证可信的误差范围在5%以内. 水样中的 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 采用液态水稳定性同位素分析仪(L2120-i Isotopic H_2O ; Picarro 美国)进行测定, $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 采用 VSMOW 标准,其中 $\delta^2\text{H}$ 的分析精度为 $\pm 0.5\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$.

根据热力学原理,水-岩反应中矿物的溶解与沉淀由各种矿物在地下水中的饱和指数(SI)决定,SI的数学表达式为: $\text{SI} = \lg(\text{IAP}/K)$,式中,IAP为离子活度积, K 为特定温度下矿物的溶度积常数. 当 $\text{SI} < 0$ 时,矿物在地下水中处于非饱和状态,矿物趋向于溶解;当 $\text{SI} = 0$ 时,矿物与地下水处于平衡状态;当 $\text{SI} > 0$ 时,矿物趋向于沉淀^[18]. 本研究采用 PHREEQC 2.15 计算方解石(CaCO_3)、白云石[$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]和萤石(CaF_2)

的饱和指数.

2 结果与分析

2.1 区域地表水和地下水的理化性质以及补给关系

表1为11月野外调查地表水和地下水水化学参数统计值,从中可知,区域地表水和地下水呈碱性,不同水体pH值呈现出差异,其中坑塘水、沟渠水和深层地下水pH值接近,而与浅层地下水pH值差异较大,具体表现为:浅层地下水(7.46) < 坑塘水(8.24) < 沟渠水(8.30) < 深层地下水(8.31). 不同的水体EC也表现出较大的差异,浅层地下水变化范围最大为1 341 ~ 10 570 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;深层地下水变化范围最小为1 274 ~ 1 736 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 对于EC平均值来说,坑塘水和浅层地下水接近,具体表现为深层地下水(1 380 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) < 沟渠水(1 749 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) < 坑塘水(4 125 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) < 浅层地下水(4 442 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). 造成不同水体之间差异性的主要原因是它们的来源和影响因素不同.

表1 野外调查地表水和地下水水化学参数统计值

Table 1 Statistics of hydro-chemical parameters of surface water and groundwater in field survey

项目	pH					EC/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$				
	N	最小值	最大值	平均值	标准差	N	最小值	最大值	平均值	标准差
沟渠水	17	7.82	8.93	8.30	0.30	17	998	3 940	1 749	910
坑塘水	2	7.79	8.68	8.24	0.63	2	3 920	4 330	4 125	290
浅层地下水	37	6.90	8.97	7.46	0.41	37	1 341	10 570	4 442	2 117
深层地下水	17	7.13	8.56	8.31	0.33	17	1 274	1 736	1 380	108

表2为不同季节地表水和地下水 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素值统计特征,从中可知,旱季深层地下水 $\delta^2\text{H}$ 分布范围为 $-77.1\text{‰} \sim -74.7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 分布范围为 $-11.0\text{‰} \sim -10.1\text{‰}$;浅层地下水 $\delta^2\text{H}$ 分布范围为 $-66.3\text{‰} \sim -33.9\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 分布范围为 $-9.2\text{‰} \sim -3.8\text{‰}$. 深层地下水同位素相对贫化,浅层地下水同位素相对富集. 另外,不同水体 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 稳定同位素值也表现出一定的规律性:深层地下水 < 浅层地下水 < 地表水. 这说明强烈的蒸发作用使得地表水同位素富集,同位素相对富集的地表水与浅层地

下水的密切水力联系和浅层地下水的蒸发作用使得浅层地下水的同位素相对富集,且与地表水同位素值的分布范围接近. 此外,由于深层地下水较为稳定,其雨季和旱季同位素均值接近,其它水体的同位素体现出明显的季节性变化规律,雨季沟渠水($\delta^2\text{H}$: -46.0‰ ; $\delta^{18}\text{O}$: -5.1‰)、坑塘水($\delta^2\text{H}$: -47.3‰ ; $\delta^{18}\text{O}$: -5.5‰)和浅层地下水($\delta^2\text{H}$: -50.5‰ ; $\delta^{18}\text{O}$: -6.2‰)同位素均值均大于旱季沟渠水($\delta^2\text{H}$: -57.0‰ ; $\delta^{18}\text{O}$: -7.7‰)、坑塘水($\delta^2\text{H}$: -54.0‰ ; $\delta^{18}\text{O}$: -6.7‰)和浅层地下水

表2 不同季节地表水和地下水 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素值统计特征/‰

Table 2 The $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ distribution characteristics of surface water and groundwater in different seasons/‰

季节	项目	沟渠水		坑塘水		浅层地下水		深层地下水	
		$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
雨季	最小值	-6.9	-53.0	—	—	-8.4	-61.6	-10.6	-76.9
	最大值	-3.1	-37.6	—	—	-0.9	-25.2	-10.2	-76.4
	平均值	-5.1	-46.0	-5.5	-47.3	-6.2	-50.5	-10.4	-76.6
旱季	最小值	-8.4	-61.8	-7.8	-58.7	-9.2	-66.3	-11.0	-77.1
	最大值	-6.0	-47.8	-5.6	-49.4	-3.8	-33.9	-10.1	-74.7
	平均值	-7.7	-57.0	-6.7	-54.0	-7.9	-58.5	-10.5	-76.3

($\delta^2\text{H}$: -58.5‰ ; $\delta^{18}\text{O}$: -7.9‰) 同位素值. 其中浅层地下水采样点 SG32 的同位素值为 ($\delta^2\text{H}$: -75.7‰ ; $\delta^{18}\text{O}$: -10.2‰), 说明人为原因使深层地下水直接进入浅层水, 导致同位素值分布在深层地下水的范围内.

2.2 氟的质量浓度和空间分布

图 3 为不同水体氟质量浓度和分布频率. 从中可知, 氟质量浓度整体表现为地表水小于地下水, 深层地下水氟超标严重; 氟质量浓度均值的变化为: 坑塘水 ($0.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) < 沟渠水 ($0.29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) < 浅层地下水 ($0.71 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) < 深层地下水 ($3.88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); 不同水体氟的来源及其形成原因不同导致氟质量浓度变化范围为: 深层地下水 > 浅层地下水 > 沟渠水 > 坑塘水. 地表水除了 C16(宣惠河水) 氟质量浓度为 $2.38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 外, 其余地表水采样点氟质量浓度均在 $1.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下. 坑塘水和 3 个沟渠水采样点 (C5、C6 和 C9) 未检测出氟, 6 个沟渠水采样点 (C4、C10、C11、C12、C13 和 C14) 氟质量浓度在适宜饮用水范围内 ($0.50 \sim 1.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 其余的沟渠水氟质量浓度都较低. 沟渠水的氟质量浓度较浅层地下水和深层地下水质量浓度低, 这是由于采样期间, 沟渠水主要为引调的外来黄河水, 而黄河水水源的氟质量浓度本底值较低的原因所致.

37 个浅层地下水采样点中, 有 10 个采样点氟质量浓度超过了国家饮用水标准 $1.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 超标率为 27.03%; 有 7 个采样点氟质量浓度在 $1.00 \sim 3.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 分别是 SG21、SG22、SG25、

SG26、SG34、SG35 和 SG36. 中国科学院南皮生态农业试验站 (SG1) 浅层地下水氟质量浓度为 $3.52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 该点地下水高氟质量浓度与人为因素有关. 一方面, 在该点采用深层地下水 (氟质量浓度为 $1.99 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 灌溉, 深层地下水中的氟随灌溉入渗进入浅层地下水; 另一方面, 由于敞口蒸发作用强烈, 蒸发浓缩使得该点浅层地下水氟质量浓度较高. 在 SG23 采样点处浅层地下水氟质量浓度为 $5.24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 该点 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素值与深层地下水同位素值接近, 推测可能存在深层地下水的来源. 通过现场调查该点存在点源污染, 采样点附近的五金厂抽取深层地下水进行工业冲洗之后, 通过暗管将污水排入浅层地下水, 造成该点浅层地下水氟质量浓度升高. 此外, 受地下水流场的作用影响, 高浓度的氟随水流运动而扩散, 使得该点附近形成浅层地下水高氟区 [图 4(a)]. 在一号干和二号干与大浪淀交汇区域为浅层地下水为无氟区 [图 4(a)], 这是由于大浪淀附近浅层地下水受储存在大浪淀的外调黄河水补给的影响, 其氟质量浓度较低, 但是受人为污染 (汽车修理厂) 的影响, 个别浅层地下水采样点 (SG19) 氟质量浓度 ($0.34 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 较附近区域浅层地下水氟质量浓度高. 以往资料显示在南皮县 SG1、SG28 和 SG36 采样点附近存在着浅层地下水的高氟区 [16], 分别位于 [图 4(a)] 的西南和东南部, 这和本次的调查结果一致. 此外, 不同深度浅层地下水含水层氟质量浓度也存在垂直变化规律, 点 SG29 附近, 在 7 m 含水层氟质量浓度为 $0.31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 9 m 和 30 m 深处水中未检测出氟.

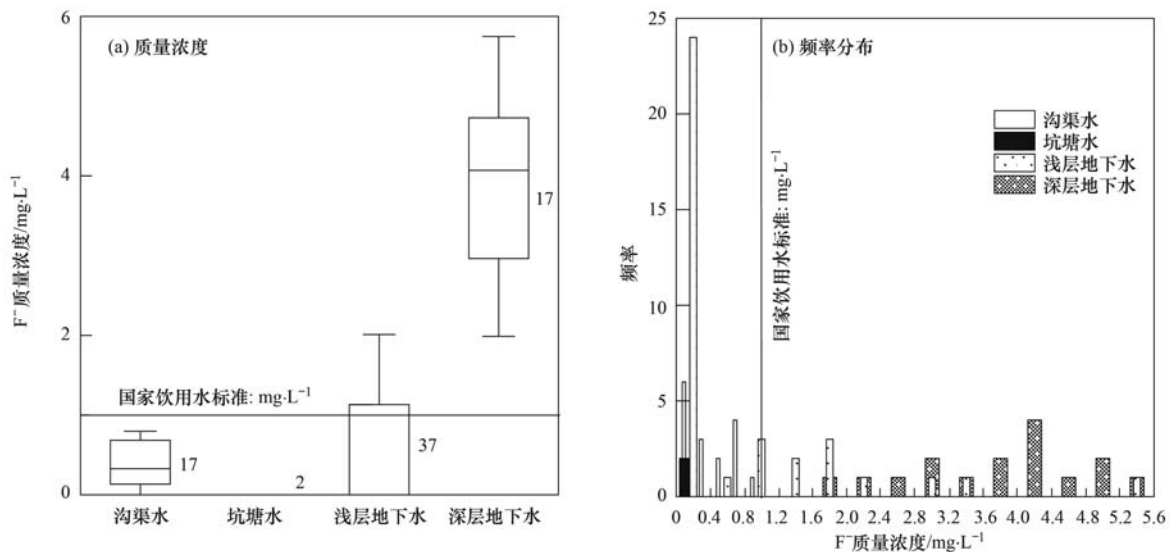
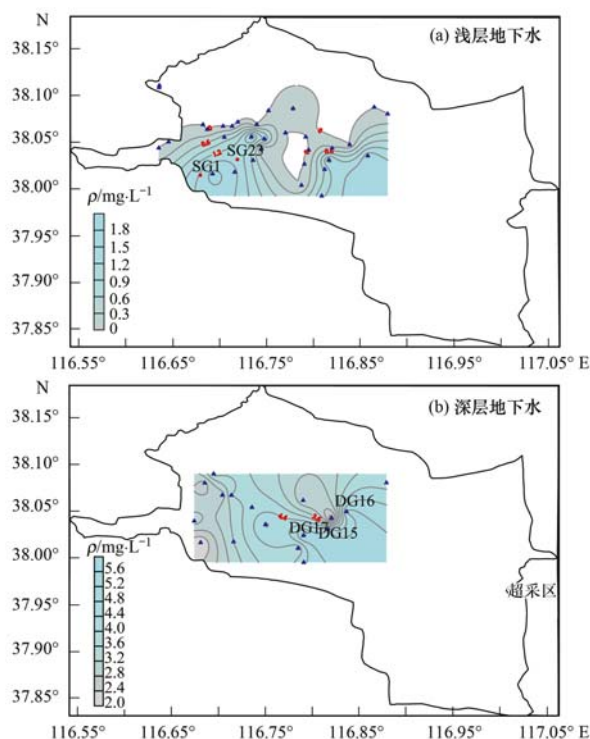


图 3 不同类型水中 F^- 的质量浓度和频率分布

Fig. 3 Mass concentration and frequency distribution of F^- in different water types

所有深层地下水氟质量浓度均超过了国家饮用水标准 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 部分采样点 (DG15、DG16 和 DG17) 氟质量浓度甚至超过 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 4). 在区域上深层地下水氟质量浓度也表现出一定的变化规律, 在采样区的西南和西北部氟质量浓度相对较低, 东南部为高氟中心 [图 4(b)]. 由于深层地下水是该区农业灌溉和居民生活的主要水源, 对区域农业可持续发展和居民健康存在较大威胁. 深层地下水开采量大的区域水中氟质量浓度较高. 可见, 深层地下水氟质量浓度的分布与地下水的开采密切相关, 其原因将在讨论中进一步分析.



超采区标注依据文献[17]

图 4 F^- 等值线图

Fig. 4 Contour lines of F^-

3 讨论

3.1 深层地下水和浅层地下水的水力联系

华北低平原区浅层地下水和深层地下水之间同位素关系、水文地质剖面等都表明了深层承压含水层和浅层含水层之间水力联系微弱. Song 等^[19]通过土壤水、降水和浅层地下水中的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系, 结果表明降雨是浅层地下水补给源, 补给过程中的蒸发作用使得浅层地下水中的同位素富集, 揭示了浅层地下水与大气降水之间的垂向交换比较密切, 浅层地下水受地表条件变化的影响较大. 徐彦泽通过对沧州市地下水水样 ^{14}C 数据估算和格陵兰冰芯

对比结果判定, 深层地下水 (井深 300 ~ 450 m) 的 $\delta^2\text{H}$ 值 (-76‰ ~ -72‰) 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (-10.7‰ ~ -10.1‰) 可看作是晚更新世冰期古水补给, 地下水滞留时间距今 2.56 ~ 6 万年; 其它浅层地下水 (井深 10 ~ 50 m) 样点的 $\delta^2\text{H}$ 值 (-69‰ ~ -59‰) 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (-9.6‰ ~ -8.2‰) 明显低于全新世降水补给的氢氧稳定同位素值, 结合当地水文地质条件和历史地理状况, 认为该层地下水主要为全新世黄河河水补给^[20]. 陈宗宇^[21]提出了华北平原浅层地下水和深层地下水同位素分布的范围, 分别与本次研究中浅层深层地下水的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素值的范围一致, 结合水文地质条件 (图 1), 可以认为深层地下水为晚更新世冰期古水补给, 与浅层地下水水力联系微弱.

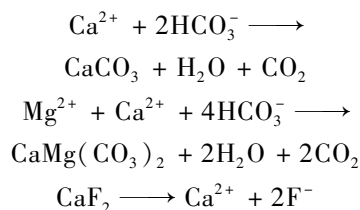
3.2 深层地下水来源和高氟原因

在南皮县境内历史时期的海进海退, 火山喷发以及太行山片岩、片麻岩、石灰岩等含氟较高的岩石的风化、搬运沉积是南皮县深层地下水高氟的原因^[22]. 此外, 随着地下水超量开采, 地下水水头压力不断下降, 弱透层中黏性土释水而释放出的氟离子, 溶于地下水中, 从而使地下水中的氟含量增高^[22, 23]. 在本研究区, 深层地下水的高氟区和深层地下水的超采区也是对应的. 资料显示, 在研究区外围的东南方向是严重的超采区, 因此导致该研究区东南氟含量较高^[17, 24].

深层地下水的理化性质对水中氟的质量浓度也有一定的影响. pH 值会影响水中氟的存在形式, 深层地下水 pH 值大于 8 [图 5(a)], 在此状态下水中的氟 99% 以 F^- 形式存在^[25]. 深层地下水 F^- 的质量浓度与 EC 无关 [图 5(c)], 对区域水循环关系的分析以及本次研究同位素分析结果可知, 深层地下水和浅层地下水之间水力联系微弱, 因此, 深层地下水不存在蒸发浓缩作用.

除此之外, F^- 的质量浓度也与水化学类型密切相关^[26]. 深层地下水 F^- 质量浓度与水化学类型相关, 氟的质量浓度在不同的水化学类型之间表现为: $\text{Na-HCO}_3\text{-SO}_4 > \text{Na-HCO}_3\text{-Cl-SO}_4 > \text{Na-HCO}_3\text{-Cl} > \text{Na-HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl}$. 由水化学类型可知, 深层地下水主要的阳离子为 Na^+ , 主要的阴离子为 HCO_3^- . 通过计算主要矿物的饱和指数发现, 研究区深层地下水中方解石和白云石的饱和指数大于 0, 处于过饱和状态 [图 5(e) 和 4(f)], 溶液中大量的 HCO_3^- 使得白云石和方解石等碳酸盐沉淀, 使得水溶液中 Ca^{2+} 的减少, 从而促进萤石 (CaF_2) 的溶解. 通过计

算萤石饱和指数发现, 萤石处于不饱和状态[图 5(d)], 因此深层地下水中主要发生以下反应:



可见深层地下水中萤石的溶解是导致地下水中的 F^- 质量浓度持续升高的主要因素。

综上所述, 由水文地质剖面图、结合本研究和以往的研究结果可以明确, 深层地下水主要来源于晚更新世冰期古水补给, 浅层和深层地下水之间水力联系微弱。深层地下水中高氟质量浓度受地下水的性质和周围地质条件影响, 同时在过量开采地下水进行农业灌溉和供给农村生活用水等人为因素的影响下, 深层地下水氟质量浓度有增加的趋势。

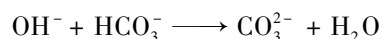
3.3 浅层地下水来源和高氟原因

区域内浅层地下水的高氟质量浓度除了与水文地球化学原因有关外, 还受点源污染、地下水开采、农业灌溉等多种人为因素的共同影响。

表 3 为水中主要水化学离子与氟的相关关系。相关性分析表明: 浅层地下水中氟质量浓度与温度呈极显著负相关关系 ($P < 0.01$), 沟渠水中 F^- 与温度呈现显著负相关 ($P < 0.05$)。张春潮等^[25]研究了关中盆地地下水中氟的影响因素, 其结果显示不同的季节地下水有着不同的温度波动, 高氟地下水温度最大值出现在 $13.5 \sim 14.5^\circ\text{C}$ 。温度较高时, 离子的活性增强, 其它离子的溶解对氟离子起到了抑制作用, 因此温度高时氟质量浓度反而低。Song 等^[19]在沧州市地下水埋深位 4.65 m 的条件下, 结合降雨和土壤水氢氧同位素变化, 分析结果显示 1 m 深处土壤水的滞留时间在 1 个月以上, 夏季地下水同位素受降水补给的影响体现出一定的季节性波动。由于本研究区与沧州市水文地质条件相似, 地下水水位埋深也在 4 m 左右变动, 由此可以推测地下水受降水的季节性影响比较明显, 温度受季节影响变化较大, 导致地下水中氟离子与温度的变化体现出张春潮等人的研究类似的关系。浅层地下水 F^- 与 pH 呈显著正相关 ($P < 0.05$, 表 3)。由于 F^- 和 OH^- 具有类似的离子半径, 在高 pH 值条件下, OH^- 可以取代含水层沉积物中黏土矿物吸附的 F^- 或含氟矿物中的氟离子, 然后将其释放到地下水中^[27,28]。但是 F^- 质量浓度并没有随着 pH 值的增大持续升高, 这说明, 地下水 pH 值对氟的富集有一定的影响, 但并

非主导因素^[29]。此外, 不同 pH 值会影响水中氟的存在形式, 本次研究中浅层地下水的 pH 值集中在 $7 \sim 8$ [图 5(a)], 在此状态下水中氟的优势存在形式为 F^- ($81\% \sim 99\%$)^[23]。

浅层地下水氟质量浓度随着碱度的增加而递减 [图 5(b)], 两者呈现显著的负相关关系 ($P < 0.05$) (表 3)。易春瑶等^[30]对包括以沧州等地为代表的华北地区土壤 F^- 的形态及其分布特征进行了研究, 结果表明土壤剖面水溶态氟含量与土壤 pH 呈显著正相关, 在沧州市土壤 pH 在 8.5 左右, 在这个 pH 值范围内土壤中会发生如下反应:



将会导致地表水在入渗过程中通过和土壤的相互作用, 使得 HCO_3^- 减少, 而 F^- 含量相对增加。

由 [图 5(c)] 可知, 浅层地下水随着 EC 值的增加, F^- 呈现增加的趋势, 这是由于地下水位埋深较浅, 蒸发浓缩使得水中离子浓度增加, 也是导致该区域浅层地下水 F^- 增加的原因之一。

南皮县处于华北低平原区, 地下水水力梯度小, 水循环交替缓慢, 对于地下水中氟的富集也有明显促进作用^[31]。研究区河湖相及湖相的沉积环境使得含水介质为颗粒较细的粘性土, 从而易于发生胶体化学作用, 使水中的 Ca^{2+} 与各类黏土矿物中所吸附的 Na^+ 发生交换反应 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{Na}^+ = 2\text{NaHCO}_3 + \text{Ca}^{2+}$ 促使地下水中 Na^+ 增加, 并且碱化, 有利于氟的积累^[22]。沟渠水化学性质与 F^- 间无明显的相关关系 (表 3), 这主要是由于沟渠水为主要的外来调水 (黄河水), 水中 F^- 与引调黄河水源区的水文地质条件和输送过程中所经历的外界环境有关, 而与受水区的水文地质条件和环境条件关系不大。

点源污染、深层地下水超采、高氟水灌溉等人为因素是引起浅层地下水氟质量浓度升高的原因。浅层地下水氟超标与点源污染有关, 如 SG23 附近工厂采用深层地下水进行清洗, 废水通过暗管排入浅层地下水中, 改变浅层地下水水化学类型, 同时也使得深层地下水中的氟进入浅层地下水和浅层地下水混合并随水流扩散, 使得浅层地下水氟超标。另外, 研究区采用深层地下水灌溉开始于 1965 年, 长期使用氟质量浓度高 ($3.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的深层地下水灌溉也是农田土壤和浅层地下水氟积累的主要原因。长期的高氟水灌溉会引起包气带、土壤和农田作物氟污染。利用深层高氟水灌溉的土壤, 氟离子会大量吸附在土壤颗粒表面并固化, 在降水和灌溉

的淋滤、溶解作用下而溶于地下水中,导致地下水中氟含量升高^[32]。地下水中氟含量的增加反过来又会影响土壤、植物,形成恶性循环,最终通过食物链进入人体,在区域上存在人体健康风险。

表 3 水化学指标与 F⁻ 的相关关系¹⁾

项目	T	pH	EC	DO	ORP	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
浅层地下水 (n=37)	-0.43 **	0.39 *	-0.23	0.23	0.06	-0.19	-0.12	-0.29	-0.21	-0.21	-0.20	0.03	—	-0.38 *
深层地下水 (n=17)	-0.40	-0.27	0.43	0.39	0.30	0.23	0.47	0.71 **	-0.08	0.25	0.34	-0.21	-0.43	0.50 *
沟渠水 (n=17)	-0.57 *	-0.06	0.36	0.23	-0.53	0.43	0.47	0.24	0.03	0.34	0.48	0.32	—	0.09

1) ** 表示在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关; * 表示在 0.05 水平 (双侧) 上显著相关

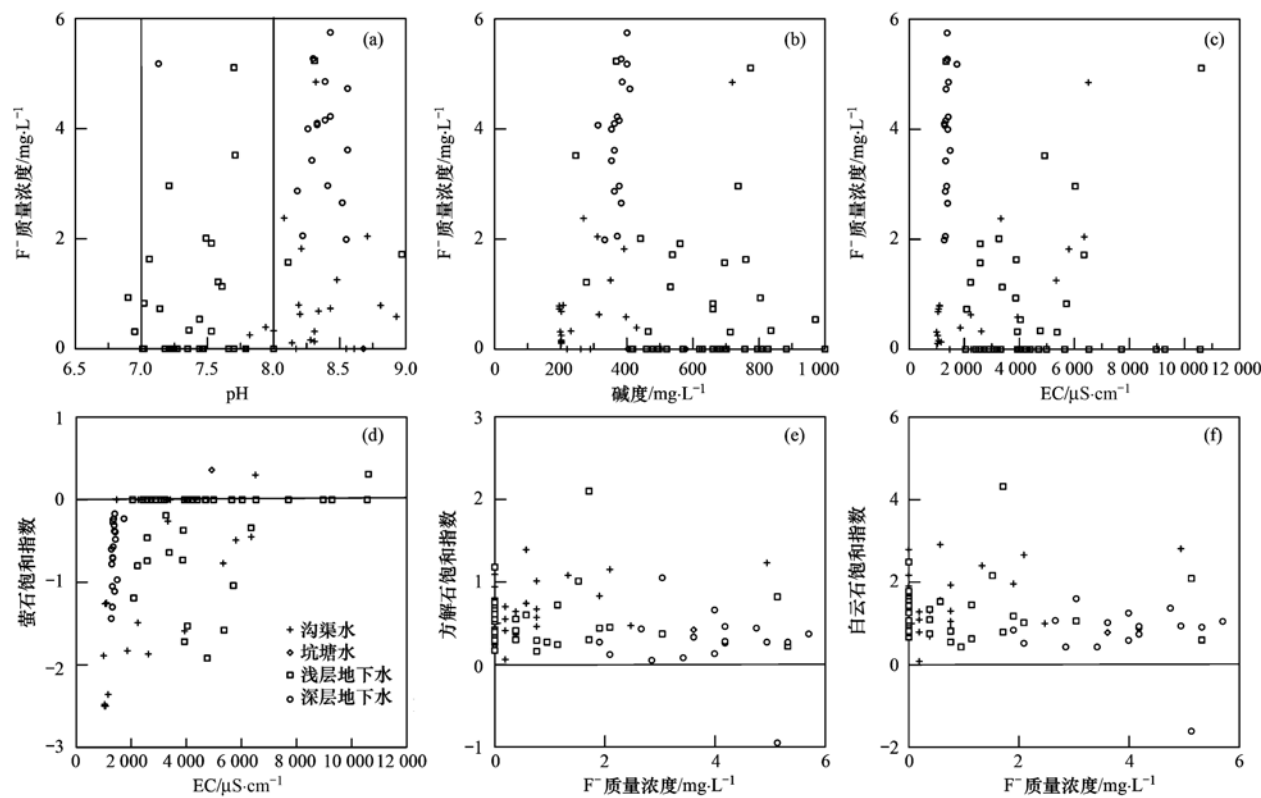


图 5 理化性质和 F⁻ 的关系

Fig. 5 Relationship between physical-chemical properties and F⁻

4 结论

南皮县部分浅层地下水和全部深层地下水氟质量浓度超过了国家规定的饮用水质量标准,浅层地下水氟超标率为 27.03%,深层地下水超标率为 100%。空间上,浅层地下水在地表淡水水库——大浪淀附近呈现低氟中心,在东南和西南方向出现高氟中心,深层地下水在开采量大的区域呈现高氟中心。南皮县高氟地下水是自然因素和人为因素共同作用的结果。浅层地下水整体上受蒸发浓缩作用,影响 F⁻ 质量浓度具有随 EC 增加而增加的趋势,空间上不同采样点受地表水对地下水的补给作用、点源污染以及利用深层地下水灌溉等因素的影响体现

出区域差异性;深层地下水主要受第四系的沉积环境和地质构造影响,萤石的溶解是造成地下水中 F⁻ 质量浓度超标的主要原因,地下水超采导致黏土层中的氟离子随着黏土释水进入到地下水中,从而加剧了深层地下水中氟含量的升高。

参考文献:

[1] 雷德林,付学功,耿红凤,等. 沧州市高氟水分布规律及环境影响分析[J]. 水资源保护, 2007, 23(2): 43-46.
[2] 朱其顺,许光泉. 中国地下水氟污染的现状及研究进展[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(1): 42-44, 51.
[3] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
[4] 戴向前,刘昌明,李丽娟. 我国农村饮水安全问题探讨与对策[J]. 地理学报, 2007, 62(9): 907-916.

- [5] 邢丽娜, 郭华明, 魏亮, 等. 华北平原浅层含氟地下水演化特点及成因[J]. 地球科学与环境学报, 2012, **34**(4): 57-67.
- [6] 刘昌明. 发挥南水北调的生态效益修复华北平原地下水[J]. 南水北调与水利科技, 2003, **1**(1): 17-19.
- [7] 张光辉, 刘中培, 费宇红, 等. 华北平原区域水资源特征与作物布局结构适应性研究[J]. 地球学报, 2010, **31**(1): 17-22.
- [8] 姚治君, 林耀明, 高迎春, 等. 华北平原分区适宜性农业节水技术与潜力[J]. 自然资源学报, 2000, **15**(3): 259-264.
- [9] 万青, 万宝林, 曹国升. 南皮县水资源开发利用现状与可持续利用对策[J]. 南水北调与水利科技, 2009, **7**(1): 45-46, 72.
- [10] 南皮县水资源调查及水利区划综合报告[R]. 南皮: 南皮县水利局, 1984.
- [11] 蔡芸梅, 彭传臻, 陈静, 等. 外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4440-4446.
- [12] Wang S Q, Tang C Y, Song X F, *et al.* The impacts of a linear wastewater reservoir on groundwater recharge and geochemical evolution in a semi-arid area of the Lake Baiyangdian watershed, North China Plain[J]. Science of the Total Environment, 2014, **482-483**: 325-335.
- [13] 李广, 章新平, 张立峰, 等. 长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 2094-2101.
- [14] 章斌, 宋献方, 郭占荣, 等. 用氯和氢氧同位素揭示洋戴河平原地下水的形成演化规律[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(11): 2965-2972.
- [15] 乔海龙, 刘小京, 李伟强, 等. 秸秆深层覆盖对水分入渗及蒸发的影响[J]. 中国水土保持科学, 2006, **4**(2): 34-38.
- [16] 河北省南皮县土壤志[R]. 南皮: 南皮县农业局南皮县土壤普查办公室, 1985.
- [17] 张兆吉, 费宇红, 陈宗宇, 等. 华北平原地下水可持续利用调查评价[M]. 北京: 地质出版社, 2009.
- [18] 沈照理. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1993.
- [19] Song X F, Wang S Q, Xiao G Q, *et al.* A study of soil water movement combining soil water potential with stable isotopes at two sites of shallow groundwater areas in the North China Plain[J]. Hydrological Processes, 2009, **23**(9): 1376-1388.
- [20] 徐彦泽. 沧州市地下水的水文地球化学与稳定同位素[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2009.
- [21] 陈宗宇. 从华北平原地下水系统中古环境信息研究地下水资源演化[D]. 长春: 吉林大学, 2001.
- [22] 吕丽萍. 沧州地区地下水氟的分布特征及其演变机制[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2011.
- [23] 任荣, 马开俊. 试论河北平原东部高氟地下水的形成[J]. 勘察科学技术, 1991, (2): 1-5.
- [24] 王欣宝, 尚琳群, 李玉龙. 环渤海河北地区地下水环境演化研究[J]. 地质调查与研究, 2004, **27**(3): 149-156.
- [25] 张春潮, 王文科, 孙一博, 等. 高氟地下水影响因素信息的提取[J]. 水资源与水工程学报, 2013, **24**(3): 76-80.
- [26] Chae G T, Yun S T, Mayer B, *et al.* Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea[J]. Science of the Total Environment, 2007, **385**(1-3): 272-283.
- [27] Jacks G, Bhattacharya P, Chaudhary V, *et al.* Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India[J]. Applied Geochemistry, 2005, **20**(2): 221-228.
- [28] Saxena V, Ahmed S. Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater[J]. Environmental Geology, 2003, **43**(6): 731-736.
- [29] Su C L, Wang Y X, Xie X J, *et al.* Aqueous geochemistry of high-fluoride groundwater in Datong Basin, Northern China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, **135**: 79-92.
- [30] 易春瑶, 汪丙国, 靳孟贵. 华北平原典型区土壤氟的形态及其分布特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3195-3204.
- [31] 付晓娣. 沧州地下水流与地面沉降耦合模拟评价[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
- [32] 杨军耀. 土壤氟吸附动力学模型[J]. 土壤通报, 1997, **28**(6): 283-284.

CONTENTS

Composition and Source Apportionments of Saccharides in Atmospheric Particulate Matter in Beijing	LIANG Lin-lin, Guenter Engling, DUAN Feng-kui, <i>et al.</i> (3935)
Comparing Cell Toxicity of <i>Schizosaccharomyces pombe</i> Exposure to Airborne PM _{2.5} from Beijing and Inert Particle SiO ₂	LIU Meng-jiao, HUANG Yi, WEN Hang, <i>et al.</i> (3943)
Analysis on Regional Characteristics of Air Quality Index and Weather Situation in Beijing and Its Surrounding Cities During the APEC ...	GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, WANG Ning, <i>et al.</i> (3952)
Analysis About Spatial and Temporal Distribution of SO ₂ and An Ambient SO ₂ Pollution Process in Beijing During 2000-2014	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (3961)
Characteristics and Formation Mechanism of a Multi-Day Haze in the Winter of Shijiazhuang Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer(SPAMS)	 ZHOU Jing-bo, REN Yi-bin, HONG Gang, <i>et al.</i> (3972)
Modeling Study of A Typical Summer Ozone Pollution Event over Yangtze River Delta	ZHANG Liang, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (3981)
Distribution of Regional Pollution and the Characteristics of Vertical Wind Field in the Pearl River Delta	LIU Jian, WU Dui, FAN Shao-jia (3989)
Distribution Characteristics of Urea and Constitution of Dissolved Nitrogen in the Bohai Sea and the Huanghai Sea in Spring	LI Zhi-lin, SHI Xiao-yong, ZHANG Chuang-song (3999)
Relationship Between Agricultural Land and Water Quality of Inflow River in Erhai Lake Basin	PANG Yan, XIANG Song, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (4005)
Input Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients Pollution in the Primary Pollution Source of the Daliao River	MA Ying-qun, ZHANG Lei, ZHAO Yan-min, <i>et al.</i> (4013)
Temporal and Spatial Distribution of Nutrients in Daning River Sediments and Their Correlations with Chlorophyll in the Three Gorges Reservoir Area	 ZHANG Yong-sheng, LI Hai-ying, REN Jia-ying, <i>et al.</i> (4021)
Summer Greenhouse Gases Exchange Flux across Water-air Interface in Three Water Reservoirs Located in Different Geologic Setting in Guangxi, China	 LI Jian-hong, PU Jun-bing, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (4032)
Distribution of Redox Zone at Different Water Layers in the Presence of Periphyton and the Responsible Microorganisms	WANG Feng-wu, LIU Wei, WAN Juan-juan, <i>et al.</i> (4043)
Distribution Characteristics and Source of Fluoride in Groundwater in Lower Plain Area of North China Plain: A Case Study in Nanpi County	 KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, ZHAO Huan, <i>et al.</i> (4051)
Distribution Characteristics of Fluoroquinolones Antibiotics in Surface Water and Groundwater from Typical Areas in A City	CUI Ya-feng, HE Jiang-tao, SU Shi-hui, <i>et al.</i> (4060)
Distribution of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Sediments from Adjacent Waters of Rushan Bay	HE Hui, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (4068)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Sterols in Qingmuguan Underground River	LIANG Zuo-bing, SHEN Li-cheng, SUN Yu-chuan, <i>et al.</i> (4074)
Water-Sediment Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, XIAO Shi-zhen (4081)
Variation Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Subterranean River During Rainfall Events	JIANG Ze-li, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (4088)
Distribution and Transportation Characteristics of Heavy Metals in Nanshan Laolongdong Subterranean River System and Its Capacity of Self-Purification in Chongqing	 REN Kun, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (4095)
Distribution of Mercury in Plants at Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir	LIANG Li, WANG Yong-min, LI Xian-yuan, <i>et al.</i> (4103)
Development of Sediment Micro-Interface Under Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combination Disturbance	WANG Ren, LI Da-peng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4112)
Norfloxacin Solution Degradation Under Ultrasound, Potassium Persulfate Collaborative System	WEI Hong, SHI Jing-zhuan, LI Jia-lin, <i>et al.</i> (4121)
Degradation of Acid Orange 7 with Persulfate Activated by Silver Loaded Granular Activated Carbon	WANG Zhong-ming, HUANG Tian-yin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (4127)
Kinetics and Reactive Species Analysis of Dimetridazole Degradation by TiO ₂	CHEN Dong-mei, YU Ze-bin, SUN Lei, <i>et al.</i> (4135)
Performance and Mechanism of Ferric Tannate in the Removal of Inorganic Nitrogen from Wastewater	ZHANG Rui-na, LI Lin, LIU Jun-xin (4141)
Performance of an Intermittent Aeration Membrane Bioreactor for Removal of Veterinary Antibiotics from Piggery Wastewater	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (4148)
Advanced Treatment of Incineration Leachate with O ₃ -BAC and Double O ₃ -BAC	DU An-jing, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4154)
Effects of Hydraulic Retention Time and Dissolved Oxygen on a CANON Reactor with Haydite as Carrier	WANG Hui-fang, FU Kun-ming, ZUO Zao-rong, <i>et al.</i> (4161)
Inhibiting Form of Ammonium to AOB and Inhibiting Rule	CUI Jian-hong, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4168)
Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Denitrification for Treatment of Municipal Sewage	ZHANG Shi-ying, WU Peng, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (4174)
Rapid Start-up of Simultaneous Nitrification and Denitrification Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics	LENG Lu, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (4180)
Effect of HCO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Efficiency in Partial Nitritation-ANAMMOX Process	LI Xiang, CHENG Zong-heng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4189)
Research on Cultivation and Stability of Nitritation Granular Sludge in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (4195)
Influence of the Application of Activated Persulfate on Municipal Sludge Conditioning	XU Xin, PU Wen-hong, SHI Ya-fei, <i>et al.</i> (4202)
Influence of Temperature on the Anaerobic Packed Bed Reactor Performance and Methanogenic Community	XIE Hai-ying, WANG Xin, LI Mu-yuan, <i>et al.</i> (4208)
Research on the Screening Method of Soil Remediation Technology at Contaminated Sites and Its Application	BAI Li-ping, LUO Yun, LIU Li, <i>et al.</i> (4218)
Comprehensive Risk Assessment of Soil Heavy Metals Based on Monte Carlo Simulation and Case Study	YANG Yang, DAI Dan, CAI Yi-min, <i>et al.</i> (4225)
Heavy Metals Pollution in Topsoil from Dagang Industry Area and Its Ecological Risk Assessment	ZHANG Qian, CHEN Zong-juan, PENG Chang-sheng, <i>et al.</i> (4232)
Effects of Land Use Type on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Water-Stable Aggregates in Jinyun Mountain	LI Zeng-quan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4241)
Influence of Different Straws Returning with Landfill on Soil Microbial Community Structure Under Dry and Water Farming	LAN Mu-ling, GAO Ming (4252)
Carbon Source Utilization Characteristics of Soil Microbial Community for Apple Orchard with Interplanting Herbage	DU Yi-fei, FANG Kai-kai, WANG Zhi-kang, <i>et al.</i> (4260)
Effects of Different Kinds of Organic Materials on Soil Heavy Metal Phytoremediation Efficiency by <i>Sedum alfredii</i> Hance	YAO Gui-hua, XU Hai-zhou, ZHU Lin-gang, <i>et al.</i> (4268)
<i>In-situ</i> Study on Effects of Combined Amendment on Translocation Control of Pb and Cd in Soil-Vegetable System	ZHU Wei, LIU Li, WU Yan-ming, <i>et al.</i> (4277)
Effects of Rice Cultivar and Typical Soil Improvement Measures on the Uptake of Cd in Rice Grains	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (4283)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of PAHs in Water and Fishes from Daqing Lakes	WANG Xiao-di, ZANG Shu-ying, ZHANG Yu-hong, <i>et al.</i> (4291)
Depth Profiles of Methane Oxidation Kinetics and the Related Methanotrophic Community in a Simulated Landfill Cover	XING Zhi-lin, ZHAO Tian-tao, GAO Yan-hui, <i>et al.</i> (4302)
Enhanced Performance of Rolled Membrane Electrode Assembly by Adding Cation Exchange Resin to Anode in Microbial Fuel Cells	MEI Zhuo, ZHANG Zhe, WANG Xin (4311)
Development of a Monoclonal Antibody-Based Sensor for Environmental Pyrene and Benzo(a)pyrene Detection	LI Xin, QIAO Yan, ZHONG Guo-zhen (4319)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年11月15日 第36卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 11 Nov. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in-Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行