

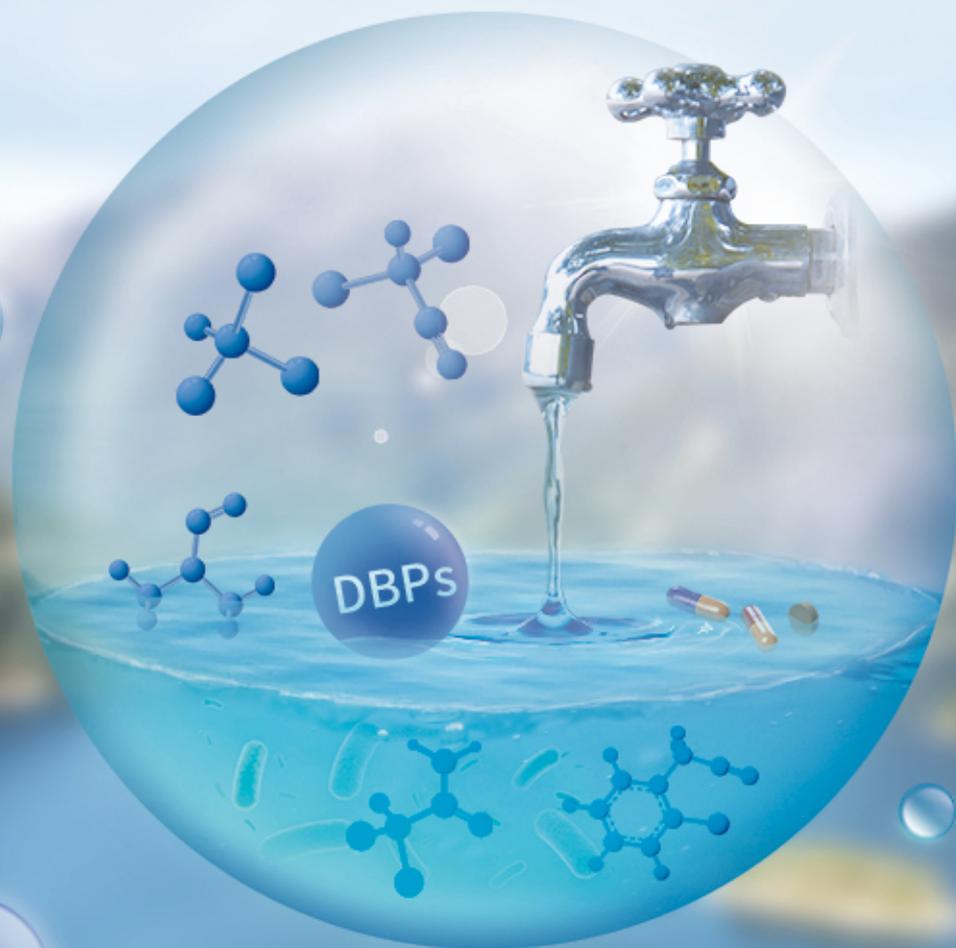
方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

饮用水中的消毒副产物及其控制策略
楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2021年11月

第42卷 第11期
Vol.42 No.11

目次

综述与专论

饮用水中的消毒副产物及其控制策略 楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华(5059)

生物炭吸附硫化氢机制与影响因素研究进展 徐期勇, 梁铭坤, 许文君, 黄丹丹(5086)

研究报告

1998~2016 中国八大经济区植被覆盖对 PM_{2.5} 浓度时空分布的影响 杨玉莲, 杨昆, 罗毅, 喻臻钰, 孟超, 李岑(5100)

COVID-19 疫情期间北京市两次重霾污染过程大气污染物演变特征及潜在源区分析 赵德龙, 田平, 周崑, 肖伟, 盛久江, 王飞, 杜远谋, 黄梦宇, 何晖, 丁德平(5109)

汾渭平原临汾市 2019 年春节期间大气污染特征与来源解析 刘威杰, 胡天鹏, 毛瑶, 许安, 苏业旺, 李星谕, 程铖, 石明明, 梁莉莉, 邢新丽, 张家泉, 祁士华(5122)

石家庄市大气污染物的季节性时空特征及潜在源区 聂赛赛, 王帅, 崔建升, 刘大喜, 陈静, 田亮, 贺博文, 沈梦宇(5131)

天津市冬季空气湿度对 PM_{2.5} 和能见度的影响 丁净, 唐颖潇, 郝天依, 姚青, 蔡子颖, 张裕芬, 韩素芹(5143)

承德市 PM_{2.5} 中碳质组分的季节分布特征及来源解析 贺博文, 聂赛赛, 王帅, 冯亚平, 姚波, 崔建升(5152)

中国生活源挥发性有机物排放清单 梁小明, 陈来国, 沈国锋, 卢清, 刘明, 陆海涛, 任璐, 孙西勃, 林奎, 梁明易, 叶代启, 陶澍(5162)

2011~2019 年中国工业源挥发性有机物排放特征 刘锐源, 钟美芳, 赵晓雅, 卢诗文, 田俊泰, 李银松, 侯墨, 梁小明, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启(5169)

基于 LHS-MC 青岛市工业源 VOCs 排放清单及不确定性 徐琬莹, 付飞, 吕建华, 李瑞凡, 邵蕊, 和慧, 李淑芬, 左华(5180)

典型橡胶制品业 VOCs 排放特征及对周边环境的影响 王海林, 辛国兴, 朱立敏, 薛松, 聂磊, 郝润(5193)

沈阳市不同功能区挥发性有机物分布特征及臭氧生成潜势 库盈盈, 任万辉, 苏枫棋, 于兴娜(5201)

天津城区夏冬季典型污染过程中 BTEX 变化特征及其健康风险评估 韩婷婷, 李颖若, 蒲维维, 姚青, 刘敬乐, 吴进, 张楠楠, 李梓铭, 马志强(5210)

郑州市大气氨排放清单及驱动力分析 计尧, 王琛, 卢轩, 张欢, 尹沙沙(5220)

基于 GAMs 模型分析成都市气象因子交互作用对 O₃ 浓度变化的影响 张莹, 倪长健, 冯鑫媛, 王式功, 张小玲, 张家熙, 李运超(5228)

长江干流表层水体悬浮物的空间变化特征及遥感反演 李建鸿, 黄昌春, 查勇, 王川, 尚娜娜, 郝维月(5239)

河北省夏季降雨溶解性有机物光谱特征的空间分布、来源解析及氮素响应 张紫薇, 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 董宛佳, 甄瑞晗, 张馨童, 姚波, 崔建升(5250)

城镇与城郊污染河道中 DOM 成分分布与影响因素 朱奔, 陈浩, 丁国平, 孙晓楠, 刘辉, 叶建锋(5264)

北京城市河流水和沉积物中微塑料的组成与分布 胡嘉敏, 左剑恶, 李頔, 谢珍雯, 陈磊(5275)

太湖西岸地表水中中性有机污染物非靶向筛查与生态风险评估 卢昕妍, 王菲, 张丽敏, 任晓鸣, 于南洋, 韦斯(5284)

河水-地下水交互带沉积物中抗生素和代谢产物提取方法优化及其分布特征 李玉琼, 童蕾, 严涵, 尤悦, 卢钰茜, 刘慧(5294)

白洋淀清淤示范区沉积物中抗生素和多环芳烃的分布特征与风险评估 王同飞, 张伟军, 李立青, 张美一, 廖桂英, 王东升(5303)

雄安新区唐河污水库残留污染物对地下水水化学动态的作用机制 张志雄, 王仕琴, 张依章, 冯文钊(5312)

基于时间序列模型的饮用水源地重金属健康风险分析与预测 姬超, 侯大伟, 谢丽, 孙华, 李发志, 周宇, 邓爱萍, 沈红军, 包广静, 王逸南(5322)

千河下游水体-沉积物重金属空间分布、风险及影响因素 高煜, 王国兰, 金梓函, 张军, 耿雅妮(5333)

巢湖流域丰水期可溶态重金属空间分布及污染评价 何苗, 刘桂建, 吴蕾, 齐翠翠(5346)

洪泽湖围栏养殖对表层沉积物重金属含量影响与生态风险评估 訾鑫源, 张鸣, 谷孝鸿, 阚可聪, 毛志刚, 陈辉辉, 曾庆飞(5355)

成都市地表水天然水化学变化特征及影响因素 许秋瑾, 赖承钺, 丁瑶, 王照丽, 程中华, 于涛(5364)

雷州半岛地下水化学特征及控制因素分析 彭红霞, 侯清芹, 曾敏, 黄长生, 师环环, 皮鹏程, 潘羽杰(5375)

粤港澳大湾区陆源氮污染来源结构与空间分布 董斯齐, 黄翀(5384)

红壤丘陵区小流域典型土地利用的面源氮磷输出特征 房志达, 苏静君, 赵洪涛, 胡炼, 李叙勇(5394)

减氮条件下不同施肥模式对稻田氮素淋溶流失的影响 姜海斌, 张克强, 邹洪涛, 马璞骏, 渠清博, 谷艳茹, 沈仕洲(5405)

互花米草入侵对胶州湾湿地土壤磷赋存形态的影响 沙梦乔, 柴娜, 赵洪涛, 刘春井, 丁文超, 谢文霞(5414)

基于 16S rRNA 高通量测序的北运河水体及沉积物微生物群落组成对比分析 彭柯, 董志, 邸琰蓉, 郭道宇(5424)

硅改性花生壳生物炭对水中磷的吸附特性 赵敏, 张小平, 王梁嵘(5433)

高锰酸钾改性桉木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性 莫贞林, 曾鸿鹤, 林华, Asfandiyar Shahab, 石清亮, 张华(5440)

混合金属氧化物/碳复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能 卢予沈, 宗莉, 于惠, 牟斌, 王爱勤(5450)

负载型钛凝胶的制备及其吸附去除三价砷的性能 孙晔洋, 周畅, 甘永海, 吴兵党, 张淑娟(5460)

一体式短程硝化-厌氧氨氧化工艺启动过程的亚硝酸盐调控 左富民, 郑蕊, 隋倩雯, 钟慧, 陈彦霖, 魏源送(5472)

生物炭和秸秆还田对紫色土旱坡地土壤团聚体与有机碳的影响 邓华, 高明, 龙翼, 赖佳鑫, 王莹燕, 王子芳(5481)

紫色土旱坡地不同坡位土壤有机碳组分含量对施肥管理的响应 徐曼, 余添, 王富华, 王丹, 王莹燕, 杨文娜, 高明, 王子芳(5491)

南阳盆地东部山区土壤重金属分布特征及生态风险评估 赖书雅, 董秋瑶, 宋超, 杨振京(5500)

城郊农田土壤多环芳烃污染特征及风险评估 张秀秀, 卢晓丽, 魏宇宸, 朱昌达, 潘剑君(5510)

我国东部沿海地区蔬菜中重金属累积分布特征及居民膳食暴露评估 孙帅, 耿柠波, 郭崔崔, 张保琴, 卢宪波, 张海军, 陈吉平(5519)

典型矿区周边农业用地农产品安全风险及影响因素 霍彦慧, 王美娥, 谢天, 姜蓉, 陈卫平(5526)

稻田土壤 Cd 污染与安全种植分区, 以重庆市某区为例 曹淑珍, 母悦, 崔敬鑫, 刘安迪, 程先, 符远航, 魏世强, 张进忠(5535)

镉污染大田条件下不同品种水稻镉积累的特征及影响因素 王宇豪, 杨力, 康愉晨, 陈小红, 耿杰, 李佳欣, 陈文清(5545)

纳米膜覆盖对畜禽粪便好氧堆肥进程及恶臭气体排放的影响 李永双, 孙波, 陈菊红, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮(5554)

《环境科学》征订启事(5108) 《环境科学》征稿简则(5151) 信息(5249, 5263, 5283)

雄安新区唐河污水库残留污染物对地下水水化学动态的作用机制

张志雄^{1,2}, 王仕琴^{1*}, 张依章^{3,4*}, 冯文钊^{1,2}

(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, 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 050022; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 4. 天津市滨海新区环境创新研究院, 天津 300450)

摘要: 唐河污水库位于雄安新区白洋淀西侧, 污水库渗漏和污水灌溉历时长达 40 a, 包气带中累积大量污染物. 识别污水渗漏和灌溉复合系统残留污染物对地下水水化学动态的作用机制, 对雄安新区的水环境保护至关重要. 利用水化学离子示踪及改进的氯碱指数等水文地球化学方法, 解析浅层地下水水化学时空特征及演化机制. 结果表明, 污水库区地下水水化学类型为 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3\text{-Na}$ 型, 平均污水混合比例为 48.4%, 阳离子交替吸附作用和岩盐溶解作用分别为地下水提供了 29.9% 和 8.6% 的钠离子; 污灌区地下水水化学类型为 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3\text{-Na} \cdot \text{Mg}$ 型, 平均污水混合比例为 58.3%, 阳离子交替吸附作用降低了地下水中 8.1% 的钠离子; 降水和灌溉水的混合稀释作用导致残留污水混合比例和矿物饱和指数降低, 促进地下水中钠离子与土壤胶体吸附的钙镁离子的交换作用. 含水层反硝化作用能有效减少地下水硝酸盐污染. 此外, 污水库修复前后污水比例分别为 61.5% 和 49.3%. 污水渗漏和灌溉复合系统中长期滞留的污染物将在降雨和灌溉模式驱动下以不同程度的污水物理混合和水岩相互作用持续影响浅层地下水水质.

关键词: 污水渗漏; 污水灌溉; 浅层地下水; 水文地球化学; 唐河污水库; 白洋淀流域; 雄安新区

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)11-5312-10 DOI: 10.13227/j.hjcx.202103179

Dynamic Mechanisms of Groundwater Quality by Residual Contaminants of the Tanghe Wastewater Reservoir in Xiong'an New Area

ZHANG Zhi-xiong^{1,2}, WANG Shi-qin^{1*}, ZHANG Yi-zhang^{3,4*}, FENG Wen-zhao^{1,2}

(1. Key Laboratory of Agricultural Water Resources, Hebei Key Laboratory of Agricultural Water-saving, Center for Agricultural Resources Research, Institute of Genetics and Developmental Biology, Chinese Academy of Sciences, Shijiazhuang 050022, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 4. Chinese Research Academy of Environmental Sciences Tianjin Branch, Tianjin 300450, China)

Abstract: Tanghe wastewater reservoir (TWR) is located on the west side of Baiyangdian Lake in Xiong'an New Area, where sewage infiltration and irrigation has been taking place for 40 years, and a large number of contaminants have accumulated in the unsaturated zone. Identifying the mechanisms by which this combined system contributes to groundwater hydrochemical dynamics is important for the protection of the water environment in the area. Hydrogeochemical methods such as tracing and improved chlor-alkali index are used to analyze the spatial and temporal characteristics and evolution mechanisms of shallow groundwater. The study shows that the groundwater chemistry in the sewage reservoir area is $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3\text{-Na}$ type, with an average sewage fraction of 48.4%, and the contribution of Na^+ from ion exchange and halite dissolution is 29.9% and 8.6%, respectively. The chemical type of groundwater in the sewage irrigation area is $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3\text{-Na} \cdot \text{Mg}$, the average sewage fraction is 58.3%, and Na^+ consumption of ion exchange is 8.1%. The mix dilution of precipitation and irrigation leads to a reduction in the effluent fraction and saturation index in the groundwater, and promotes the adsorption of Na^+ from groundwater into the soil. Denitrification in aquifers can effectively reduce groundwater nitrate pollution. In addition, the sewage fraction before and after the restoration of the reservoir was 61.5% and 49.3%, respectively. Pollutants retained in the sewage infiltration and irrigation combined system will continue to affect the quality of shallow groundwater with varying degrees of mixing and water-rock interaction driven by rainfall and irrigation.

Key words: sewage infiltration; sewage irrigation; shallow groundwater; hydrogeochemistry; Tanghe wastewater reservoir; Baiyangdian watershed; Xiong'an New Area

世界上诸多发展中国家存在工业废水处理不善的局面^[1], 导致当地地表水和地下水体的水质恶化, 影响水环境安全和人类健康^[2-5]. 工业废水常通过污水库^[6]、河流^[7]以及农田^[8]等区域渗漏影响地下含水系统. 有研究发现污水的物理混合作用是影响地下水水质的主导因素^[5,9,10], 其与水岩相互作用、氧化还原反应及微生物相互作用等^[11-13]共同决定着污水的影响程度和范围. 对于长期无防渗的污水库渗漏和污水灌溉系统来说, 局地尺度地下水污染会扩大到区域尺度, 造成更为严重的环境问

题^[14-17]. 然而目前少有研究关注污水库渗漏和污水灌溉复合条件下地下水水化学特征和演变趋势.

唐河污水库位于雄安新区, 主要接纳保定市未处理的高浓度工业废水, 对周边地下水环境造成了极大的威胁^[18], 严重影响着雄安新区的水环境安

收稿日期: 2021-03-19; 修订日期: 2021-05-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(42071053); 国家重点研发计划项目(2018YFD0800306, 2018YFC0406502); 河北省杰出青年科学基金项目(D2019503072)

作者简介: 张志雄(1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为地下水环境, E-mail: zhangzhixiong18@mails.ucas.ac.cn

* 通信作者, E-mail: sqwang@sjziam.ac.cn; zhangyizhang8102@163.com

全. 袁瑞强等^[19]的研究表明唐河污水库周边的地下水水质正持续恶化, 并认为该区域浅层地下水不适合农业灌溉. Wang 等^[10]基于同位素和水化学的方法估算, 约有 76% 的污水通过渗漏和灌溉补给污水库周边地下水, 并确定污水库南岸的地下水污染范围可达 2.5 km 之外. 过去的研究多集中于地下水污染现状的评价, 缺少对地下水水质演化过程的研究, 历史时期包气带残留污水对地下水水质的影响仍然不明.

本文以唐河污水库中段典型断面的浅层地下水为研究对象, 通过长时间序列监测和样品采集, 利用统计分析、Piper 图、Gibbs 图及离子比例等方法分析地下水水化学特征和演化过程, 并运用质量平衡、离子反应变化量、矿物饱和指数和氯碱指数定量残留污水混合和地球化学反应过程. 本研究创新之处在于关注污水库渗漏和灌溉复合系统下的包气带残留污染对地下水水质的影响, 并结合离子反应变化量对氯碱指数进行改进, 改进的氯碱指数可应用于存在钠或氯污染的研究区判断阳离子交替吸附作用的方向与强度. 因此, 本研究不仅对阐明复杂人为活动下地下水多源混合和演化具有重要的科学意义, 也对当地地下水资源合理开发及地下水环境保护具有现实的指导价值.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

唐河污水库位于白洋淀流域下游, 处于保定市和白洋淀之间, 与白洋淀仅一闸之隔[图 1(a)]. 研究区地处暖温带, 属大陆性季风气候; 多年平均气温为 13℃, 年均降水量为 504 mm, 75% 以上的降水集中在 7~9 月, 年均蒸发量为 1208 mm^[10]. 该地区的降雨无法维持农业生产, 作物需要额外大约 400 mm·a⁻¹ 的灌溉用水^[20]. 区内主要作物为冬小麦和夏玉米, 冬小麦一般需要 3 次 60~80 mm 的灌溉, 分别在冬小麦的播种(10月下旬)、拔节(4月中旬)和抽穗(5月中旬)进行灌溉, 夏玉米只在播种(6月中旬)时需要 70 mm 左右的灌溉水^[21].

研究区属第四系冲湖积平原^[22], 区内浅部沉积层主要由砂土、粉土与粉质黏土交错形成, 本研究中涉及到的浅层地下水含水层深度为 30 m, 包含两个砂层含水层. 由图 1(c)可见, 其中第一含水层为主要含水层, 岩性为中砂, 厚度为 1.2~6.0 m, 顶板埋深为 7.7~14.6 m, 为中等透水层; 第二含水层不连续且厚度小, 平均厚度为 1.0 m, 顶板埋深为 20.0~28.9 m, 具有微承压性; 两含水层之间存在不连续且厚度不等粉土和粉质黏土, 为相对弱透水层;

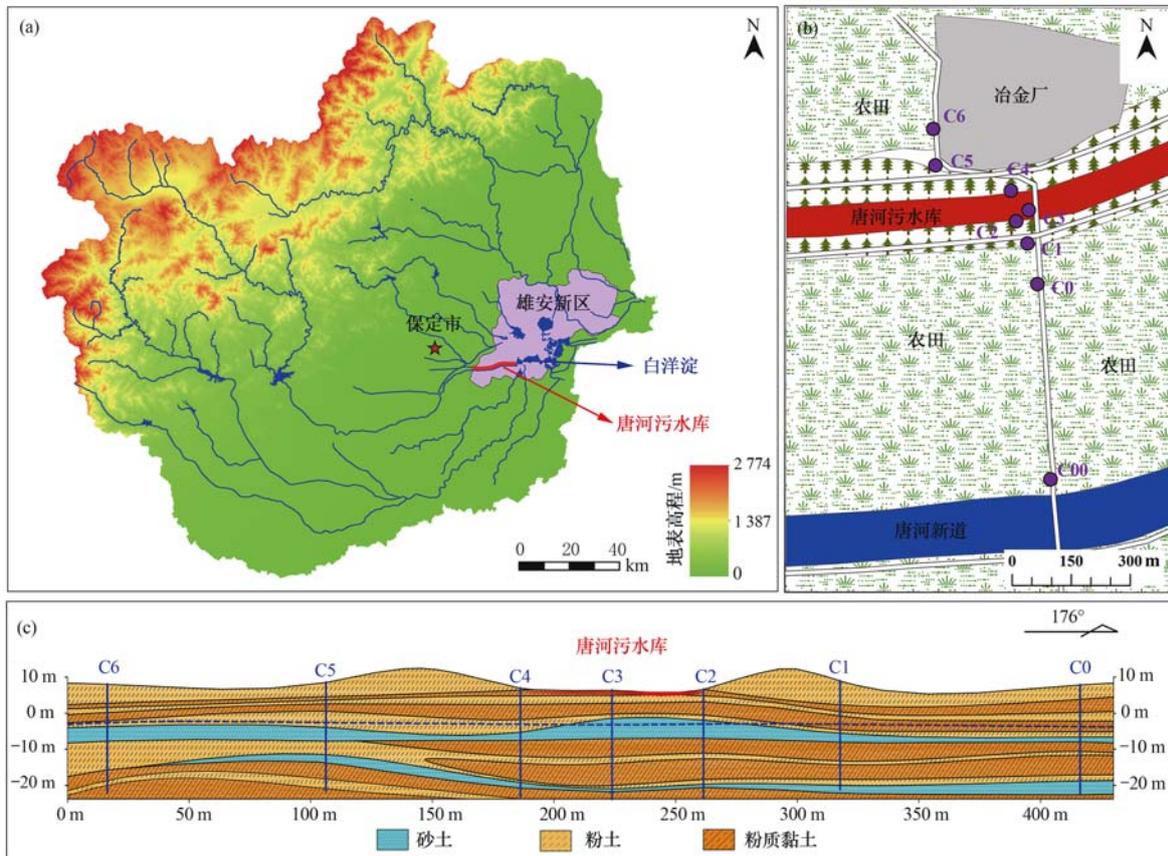


图 1 研究区位置及水文地质结构

Fig. 1 Location and hydrogeological structure of the study area

第二含水层以下存在具有一定厚度的连续粉质黏土层. 区内浅层地下水主要补给项为降水、灌溉水和污水, 其中有 76% 的污水通过渗漏和灌溉补给到含水层中^[10]; 而地下水灌溉开采为主要排泄项, 多年过度开采导致区内地下水位下降^[23]; 近年来白洋淀人工补水, 目前区内地下水位呈现东北高西南低的态势^[24].

唐河污水库于 1975 年紧邻唐河故道由人工开挖建成, 从西到东总长 17.5 km, 分南北两库. 1977 年北库投入使用, 主要用于存放保定市高浓度 $\text{SO}_4\text{-Na}$ 型的工业废水, 库容为 720 万 m^3 . 自 2010 年以来, 污水库排污受管制, 沿河以及附近村镇的小型炼铜厂、炼铝厂陆续关闭, 大部分河道(污水库)干涸. 2018 年 6 月开展唐河污水库污染治理与生态恢复一期工程(后文简称为污水库治理), 主要清除库区残存污水和污泥. 历史蓄污时期两侧农田以污水灌溉为主, 近十几年主要以 80 ~ 120 m 深度地下水灌溉为主(据 2008 年调查), 后文以“灌溉水”表示 80 ~ 120 m 的地下水.

1.2 实验布置与样品采集

本研究选择污染程度最高的污水库中段^[10], 由南至北在污水库和两侧农田区域依次设置 8 个 30 m 深度的浅层含水层观测井[C00 ~ C6, 图 1(b)], 其中 C3 位于污水库中间, 采样时期污水库中仍有残留污水; C2 和 C4 位于污水库两侧岸边; C1 和 C5 分别位于唐河污水库南北堤坝外侧; C0 和 C6 位于污水库南北侧农田, 距离污水库堤坝约 300 m, 代表了污水渗漏和灌溉双重影响条件下观测孔; C00 位于污水库下游的唐河新道北侧, 距污水库 650 m. 地下水监测频率为每月一次, 监测期为 2017 年 10 月至 2019 年 6 月, 共采集 140 个地下水样. 样品采集时, 利用水位计测定地下水埋深, 利用手持式野外参数仪(WM-22EP, DKK, 日本)现场测定水温、溶解性总固体(TDS)和 pH 值. 地下水样品用于检测水化学组分, 主要包括 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 NO_3^- . 其中 HCO_3^- 是通过双指示剂滴定法测定, 其它组分皆是通过离子色谱仪(ICS-2100, Dionex, 美国)测定, 检出限为 0.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 所有样品测试结果的阴阳离子平衡核算的误差皆在最大允许误差^[25]之内.

1.3 数据分析方法

1.3.1 端元混合分析与离子反应变化量

基于质量守恒原理的端元混合分析方法常用来计算水文循环中多源混合比例^[5,26], 污水混合比例计算公式为^[5,27]:

$$F_A = (I_C - I_B) / (I_A - I_B) \quad (1)$$

式中, I 为保守离子浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; A 和 B 分别表示地下水补给混合端元; C 表示地下水.

离子反应变化量(Δi)是指某一组分因物理混合之外的过程所造成的变化量, 可用于定量分析水文循环中潜在的化学反应和水文地球化学过程. Δi 值的正负分别表示该组分在这类过程中被累积和消耗.

$$\Delta i = i_C - [F_A \times i_A + (1 - F_A) \times i_B] \quad (2)$$

式中, F_A 为污水混合比例; i 为离子浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; A 和 B 分别表示地下水补给混合端元; C 表示地下水.

1.3.2 矿物饱和指数与氯碱指数

矿物饱和指数(SI)可表征水与矿物之间相互作用的程度, SI 值的正负分别表示该矿物处于过饱和和欠饱和状态^[28].

$$\text{SI} = \lg(\text{IAP}/K) \quad (3)$$

式中, IAP 为离子活度积; K 为溶解平衡常数.

氯碱指数(CAI-I 和 CAI-II)常常被用来表征阳离子交替吸附的方向和强弱; 两者大于 0, 说明地下水中的 Na^+ 和 K^+ 与土壤中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 发生交换作用; 两者小于 0, 说明地下水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与土壤中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 发生交换作用; 指数绝对值大小代表交替强弱^[29,30].

$$\text{CAI-I} = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{Cl}^-} \quad (4)$$

$$\text{CAI-II} = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^-} \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 地下水水化学时空分布特征

2.1.1 地下水水化学空间分布特征

表 1 是各观测孔地下水水位、pH、TDS 和主要水化学离子质量浓度监测统计. 从中可知, 污水库区的地下水水位高于南北两侧, 库区 C3 平均水位 -4.33 m, 库区南侧 C00 和北侧 C6 平均水位 -5.17 m 和 -4.82 m, 水力梯度小(0.35‰ ~ 1.2‰), 且含水层厚度小(1.2 ~ 6.0 m), 说明研究区浅层地下水侧向径流量小. 地下水 pH 为 7.01 ~ 8.34, 均属偏碱性水. TDS 值高且变动幅度较大, 均值为 2201.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 89% 样品属微咸水. 地下水中阴阳离子质量浓度高低顺序分别为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 和 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 其中 SO_4^{2-} 和 Na^+ 质量浓度均值分别为 863.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 425.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 各观测孔的主要离子质量浓度空间差异性较大, 如污水库岸边(C2 和 C4)的地下水中 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 等离子质量浓度及 TDS 值低

于污灌区域(C00、C0和C6)和污水库(C3),可进一步说明研究区浅层地下水侧向流动性弱.此外, NO_3^- 质量浓度变异系数较大,与硝酸盐不稳定有关.

图2是各观测孔地下水水化学组分Piper图.从中可知,污水库区和污灌区的地下水组分具有显著差异性,且大部分在污水、降水和灌溉水三角区之外.C3和C00相对于污水,其阳离子(Na^+ 和 K^+)比例不变,而阴离子(SO_4^{2-} 和 Cl^-)比例下降,说明与污水的关系密切,水化学类型主要为 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3\text{-Na}$

型,其中C00位于污水库地下水流场下游,可能代表历史时期污水的影响,因此体现出与C3相近的特征.污水库两岸(C2和C4)主要位于C3的下部,说明除了库区内污水侧向补给影响,还与水岩相互作用有关,水化学类型为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Cl}\cdot\text{Na}$ 型;库堤外侧(C5)和农田区域(C0和C6)的样点位于Piper图菱形上部,一方面与灌溉水和降水混合稀释有关,另外一方面 Na^+ 与 K^+ 离子质量浓度比例降低,可能存在阳离子交替吸附作用的影响,水化学类型为 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Mg}$ 型.

表1 地下水监测指标统计¹⁾
Table 1 Statistics of groundwater monitoring indicators

位置	点号	统计项目	水位/m	pH	$\rho/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$								
					TDS	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3	NO_3
小麦、玉米地	C00	最小值	-5.69	7.06	1328.0	360.9	—	52.7	23.6	3.9	631.3	201.0	—
		最大值	-4.33	8.51	3833.8	752.9	27.2	291.6	189.0	290.0	2066.3	609.8	30.3
		均值	-5.17	7.74	2222.8	566.9	8.8	95.0	70.7	163.6	1071.3	476.5	8.3
		标准差	0.4	0.39	606.6	139.7	7.0	57.5	38.5	62.1	355.0	100.7	10.4
		变异系数	-0.08	0.05	0.3	0.3	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	1.3
	C0	最小值	-5.68	7.13	763.7	137.9	—	50.0	37.1	51.6	404.7	146.4	—
		最大值	-3.70	8.21	2681.4	720.4	31.1	188.1	129.0	202.6	1375.2	607.7	38.2
		均值	-4.81	7.59	2026.8	397.3	9.1	135.6	95.9	146.1	1000.8	460.3	11.8
		标准差	0.55	0.29	527.7	125.6	7.3	45.8	31.5	42.0	268.2	133.3	10.5
		变异系数	-0.11	0.04	0.3	0.3	0.8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.9
南堤外侧	C1	最小值	-5.52	6.75	209.9	18.5	—	8.2	29.7	5.6	28.1	187.3	—
		最大值	-3.25	8.03	2954.5	460.5	10.3	217.7	204.7	173.8	1617.7	827.5	13.8
		均值	-4.55	7.26	1454.6	259.1	4.7	87.7	109.1	92.0	660.9	476.1	3.1
		标准差	0.78	0.42	948.3	159.7	2.9	73.2	58.3	59.8	567.0	153.9	3.9
		变异系数	-0.17	0.06	0.7	0.6	0.6	0.8	0.5	0.7	0.9	0.3	1.3
南岸边	C2	最小值	-5.3	7.07	398.4	122.4	—	5.8	14.0	52.6	107.3	182.2	—
		最大值	-3.21	8.34	1793.2	533.8	27.3	40.4	89.1	205.7	781.5	740.4	14.7
		均值	-4.5	7.81	1332.2	422.7	8.5	19.0	47.1	177.2	390.5	528.3	3.1
		标准差	0.63	0.32	314.9	96.7	6.4	6.7	16.9	40.1	145.3	112.1	4.0
		变异系数	-0.14	0.04	0.2	0.2	0.8	0.4	0.4	0.2	0.4	0.2	1.3
污水库中央	C3	最小值	-5.21	7.22	1140.7	258.2	—	26.8	23.9	99.8	447.8	317.2	—
		最大值	-3.06	8.24	3866.0	966.1	18.3	112.9	236.2	319.4	2003.9	856.6	44.0
		均值	-4.33	7.68	2344.7	647.3	9.4	63.8	93.1	228.2	997.6	591.2	9.8
		标准差	0.66	0.26	655.8	166.0	5.7	20.2	49.1	56.9	375.3	141.8	11.2
		变异系数	-0.15	0.03	0.3	0.3	0.6	0.3	0.5	0.3	0.4	0.2	1.1
北岸边	C4	最小值	-5.34	7.24	575.1	45.1	—	15.5	25.2	15.8	215.3	137.4	—
		最大值	-3.35	8.17	2032.6	437.3	28.9	60.2	254.0	184.2	1098.6	713.7	71.6
		均值	-4.53	7.76	1245.3	288.7	11.8	31.4	101.9	115.6	463.4	424.8	20.2
		标准差	0.59	0.21	460.7	131.3	8.5	15.0	81.4	55.7	283.3	185.5	23.0
		变异系数	-0.13	0.03	0.4	0.5	0.7	0.5	0.8	0.5	0.6	0.4	1.1
北堤外侧	C5	最小值	-5.87	7.01	482.0	38.4	4.3	12.1	78.2	25.7	187.5	232.3	—
		最大值	-3.06	7.95	5053.4	1008.8	31.6	226.8	635.7	1316.7	1715.5	789.8	40.8
		均值	-4.77	7.29	2735.5	464.1	15.3	111.7	282.6	339.5	1228.7	566.2	10.4
		标准差	0.86	0.25	1083.9	236.4	9.1	60.6	150.1	324.9	455.8	153.7	13.9
		变异系数	-0.18	0.03	0.4	0.5	0.6	0.5	0.5	1.0	0.4	0.3	1.3
棉花地	C6	最小值	-6.01	7.06	937.2	139.1	—	29.9	79.0	40.6	517.7	207.4	—
		最大值	-3.02	8.01	3361.3	469.8	10.2	240.2	268.4	223.1	1729.3	871.1	24.4
		均值	-4.82	7.42	2181.2	371.7	4.6	148.4	142.5	119.8	1066.5	644.5	5.5
		标准差	0.88	0.26	539.1	107.7	3.3	53.7	48.4	43.5	292.4	150.9	7.4
		变异系数	-0.18	0.04	0.3	0.3	0.7	0.4	0.3	0.4	0.3	0.2	1.3

1) 监测结果显示C1点所有监测指标的均值较低且变异系数高,后期发现可能与成井技术有关,本文不予讨论

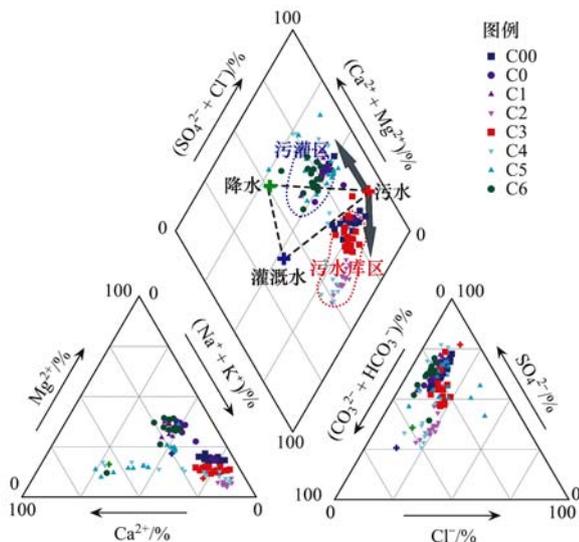


图2 研究区地下水水化学组分 Piper 图

Fig. 2 Piper diagram for the groundwater samples in the study area

2.1.2 地下水主要水化学离子随时间变化特征

图3为地下水水位、TDS和主要水化学离子的时间序列。由图3(a)可见,整个监测时段内污水库水位高于南北两侧;从2017年10月至2019年6月,断面平均地下水水位以 $1.37 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ 的速度呈持续下降趋势,仅在雨季有小幅升高,污水库治理(2018年6月)前下降幅度大于污水治理后。与地下水水位变化幅度不同,地下水TDS与主要离子的质量浓度在污水库治理后的变动幅度增大(图3),且TDS和 Na^+ 、 SO_4^{2-} 呈减小的趋势,这与污水库污水清除以及降水和灌溉水的稀释有关。由图3(c)和图3

(d)可见,污水库治理后 Na^+ 和 SO_4^{2-} 对降水和灌溉水的响应呈现先降后升的趋势,平均降幅为 $213.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $449.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。而 NO_3^- 在污水库治理前后皆呈现出先升后降的响应关系[图3(e)],降水与灌溉水分别造成地下水中 NO_3^- 浓度增高 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $15.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外,地下水各水化学指标波动时间与降水或灌溉水的时间间隔一致,说明30 m以上含水层地下水对灌溉水和降水的响应显著,响应时间约为3个月。

2.2 混合作用对地下水水化学变化的影响

图4(a)和图4(b)分别为地下水TDS与 SO_4^{2-} 和 Na^+ 之间相关关系。TDS与 Na^+ 关系以及TDS与 SO_4^{2-} 关系呈显著线性相关,平均拟合系数(R^2)分别为0.77和0.87,说明研究区地下水水质主要受污水补给影响。相对于 Na^+ , SO_4^{2-} 不仅是该区域地下水的主要阴离子,且相对稳定,因此可以利用 SO_4^{2-} 作为指示离子分析地下水的混合过程。比较 SO_4^{2-} 与其它离子的关系[图4(c)~图4(f)],发现大部分关系点分布在污水与降水或灌溉水之间,表明研究区地下水的补给水源主要为污水、降水和灌溉水。

在地下水环境中常用混合比例定量地下水污染程度^[31,32]。表2为计算污水混合比例的端元水质数据,污水端元引用Wang等^[10]的研究中旱季与雨季污水水化学离子的均值,灌溉水端元采用2017年采集浅层地下水(80~120 m)的均值,降水端元选择相近研究区(石家庄)的2017~2019年降水水化学

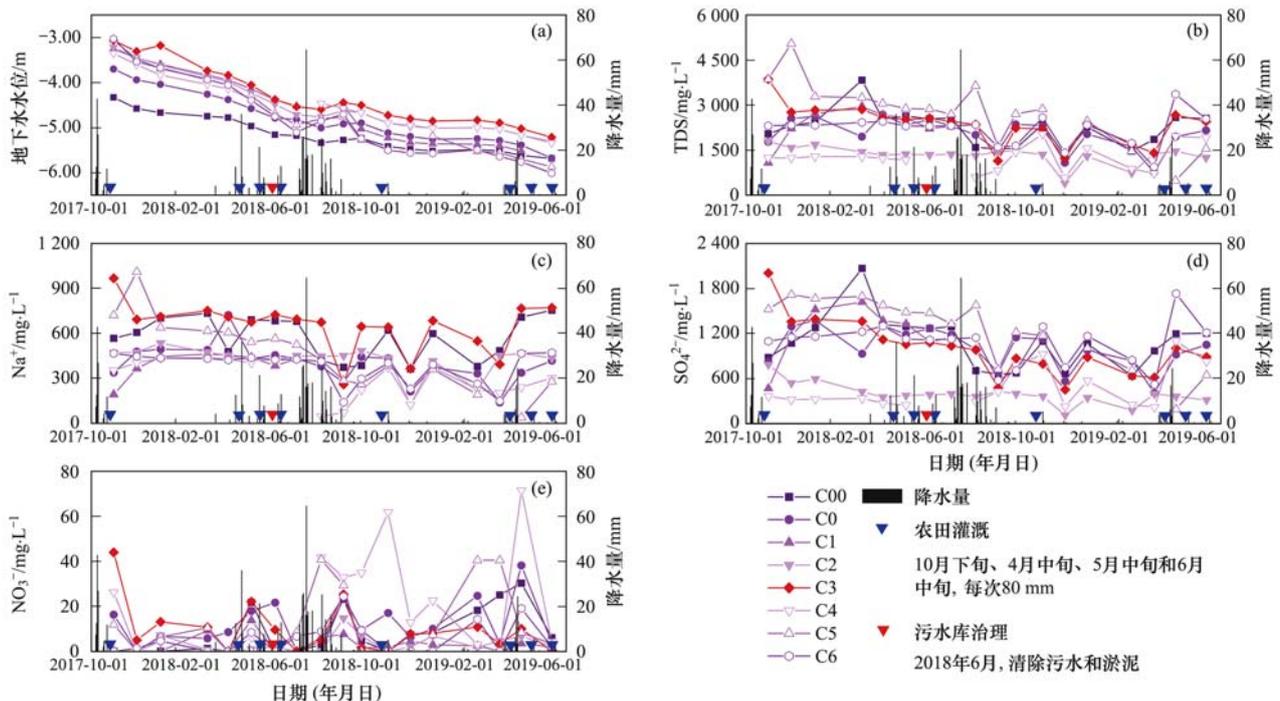


图3 地下水水位、TDS和主要水化学离子的时间序列变化

Fig. 3 Variations of water table, TDS, and main ions in the groundwater

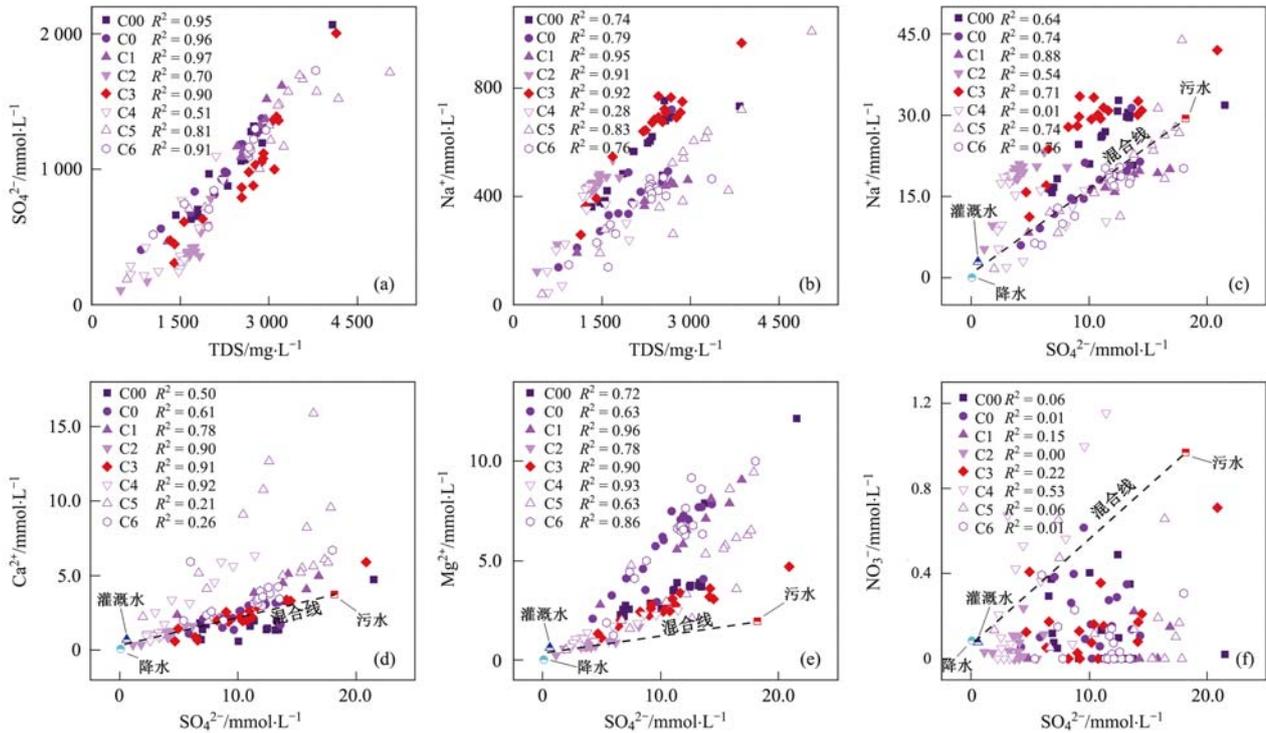


图 4 地下水主要监测指标 (TDS 和主要离子) 关系

Fig. 4 Relationship between the main monitoring indicators (TDS and main ions) of groundwater

表 2 浅层地下水混合端元水化学组成/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Chemical composition of the mixed end-member water of shallow groundwater/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	HCO_3^-	NO_3^-
污水 A	29.363	0.713	3.738	1.950	18.183	7.073	3.735	0.969
灌溉水	2.974	0.052	0.720	0.625	0.580	0.608	2.730	0.078
降水	0.045	0.044	0.084	0.025	0.074	0.063	0.201	0.085
端元 B	1.559	0.049	0.413	0.335	0.336	0.345	1.508	0.081

的降雨量加权均值. 由于降水与灌溉水水化学特征相近, 为了方便计算将两者合并为同一端元 B, 由入渗有效降雨量^[33] ($374 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$) 与灌溉量^[21] ($400 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$) 加权平均得到.

图 5 (a) 是根据公式 (1) 计算的污水混合比例. 结果表明, 2018 年 6 月以前位于污水库堤坝外侧的 C5 地下水中污水混合比例最高 (大于 75%), 该点可能受到北侧工厂的影响, 说明污水库治理前, 工厂可能存在排污源对周边地下水水质有很大影响. 农田 (C00、C0 和 C6) 和污水库 (C3) 的地下水污水混合比例较为接近 (约为 70%). 污水库岸边 (C2 和 C4) 地下水污水混合比例最小 (约为 22%). 可见, 污灌区以及污水库中央的污水贡献率高于污水库两岸, 说明降水和灌溉的垂向补给控制着地下水水质. 污水库治理后, 在降水和灌溉作用下地下水中污水混合比例显著减小, 平均混合比例 (C2 和 C4 除外) 由 61.5% 减至 49.3%, 并且不同位置地下水中污水混合比例的差异也减小.

2.3 水文地球化学过程对地下水水化学变化的影响

2.3.1 化学反应变化量

在复杂的水文循环中, 稳定水化学离子可以用来示踪混合过程, 非稳定离子则可以示踪不同的反应过程^[5,9,15]. 地下水中主要非稳定离子的反应变化量可通过公式 (2) 求得 (图 5): ΔNa^+ 在污水库区 (C2、C3 和 C4) 和历史时期污水影响区 (C00) 反应变化量为正, 且对降水和灌溉响应强烈, 说明降水和灌溉水通过包气带并与包气带土壤相互作用后有更多的 Na^+ 进入地下水; 然而农田区域 (C0 和 C6) 和污水库堤外侧 (C1 和 C5) 反应变化量为负, 且对降雨和灌溉响应不明显. ΔCa^{2+} 和 ΔMg^{2+} 大部分为正, 农田区域高于污水库区域, 且对降雨和灌溉的响应程度较小. 这与前文讨论的离子关系比 (图 4) 类似, 由于不同水源阳离子离子交替作用不同而造成不同位置反应量的差异. ΔNO_3^- 大部分为负 (C4 除外), 对降雨和灌溉的响应程度较大, 且 ΔNO_3^- 呈逐渐增大的趋势. NO_3^- 为不稳定离子, 在受到外部水源补给之后反硝化作用造成 NO_3^- 质

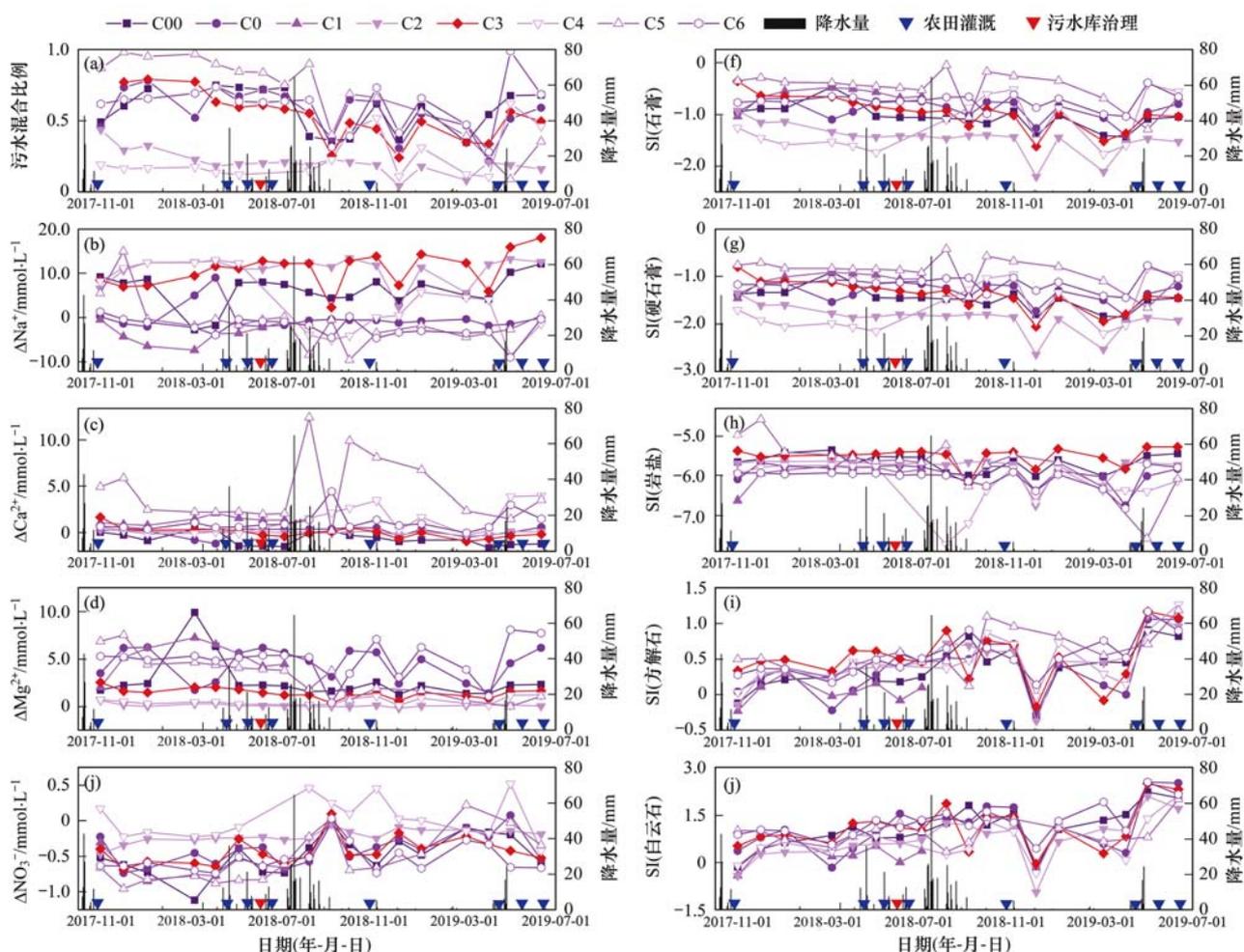


图5 地下水的污水混合贡献比例、离子变化量及矿物饱和指数随时间序列

Fig. 5 Variations of sewage fraction, ionic deltas, and saturation index

量浓度降低。Wang 等^[10]研究也指出,由于污水库工业废水较为丰富的有机质含量,提供了反硝化的供电体,使得污水库污水进入地下水过程中反硝化作用较为强烈。

2.3.2 矿物溶解沉淀

由 Gibbs 图^[34,35]可知(图6),除混合作用之外,该区域地下水还受岩石风化溶解和蒸发浓缩作用控制。综合研究区地下水水化学特征和土壤矿物检测

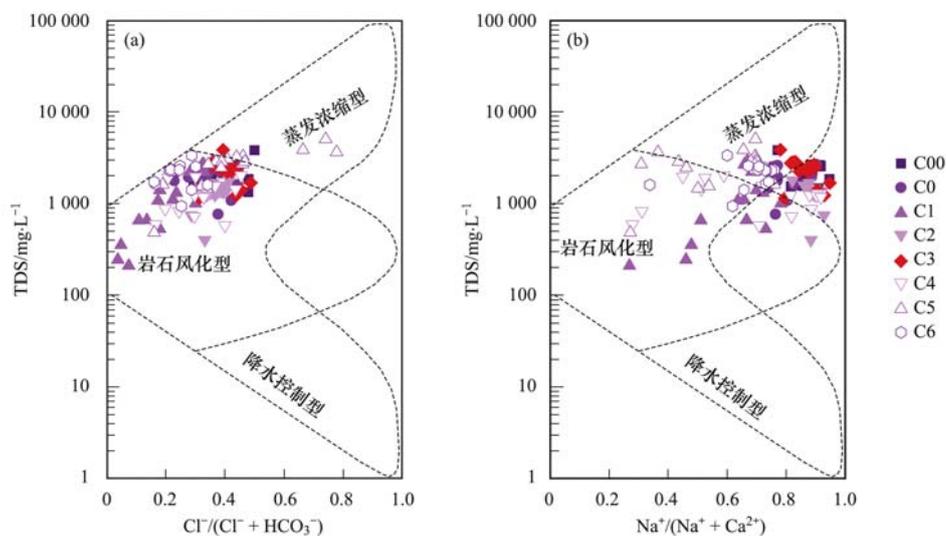
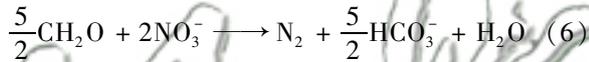


图6 研究区地下水化学 Gibbs 图

Fig. 6 Gibbs plots of the groundwater in the study area

结果,运用 PHREEQC 软件计算石膏、硬石膏、岩盐、方解石和白云石的矿物饱和指数(图 5),发现石膏、硬石膏和岩盐具有溶解的趋势,而方解石与白云石处于沉淀的状态,降水与灌溉会加快岩盐的溶解和抑制方解石与白云石的沉淀. 进一步通过 $(\Delta\text{Na}^+ + \Delta\text{K}^+)$ 与 ΔCl^- 关系[图 7(a)]可知,污水库(C2、C3、C4)和农田区域(C00)存在由于早期蒸发浓缩作用析出的岩盐的二次溶解. 又通过 $(\Delta\text{Mg}^{2+} + \Delta\text{Ca}^{2+})$ 与 $(\Delta\text{SO}_4^{2-} + \Delta\text{HCO}_3^- + 4/5\Delta\text{NO}_3^-)$ 的关系[图 8(b)]可知,整个断面都存在碳酸钙镁或碳酸钙溶解,但与方解石和白云石的 SI 相悖. 原因有二: ① ΔHCO_3^- 值偏高,由于农田施肥外源带入大量氮,除了被庄稼吸收之外还存在部分硝酸盐被反硝化过程消耗,同时产生一定量的重碳酸根[反应式(6)]. ② $(\Delta\text{Mg}^{2+} + \Delta\text{Ca}^{2+})$ 值偏高,可能是阳离子交替吸附作用或含钙镁的硅酸盐矿物溶解造成的^[36]; 另外,前文提及 C5 处可能存在含钙的污染源[图 4(d)]. 综上,该地区地下水受方解石和白云石沉淀以及岩盐溶解影响,根据 ΔCl^- 与 Na^+ 的比值确定污水库区域(C3)地下水中 8.6% 的钠离子是由岩盐溶解产生的.

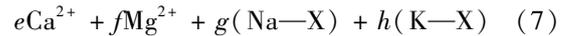
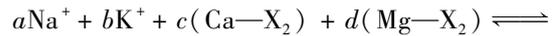


式中, CH_2O 表示有机物质.

2.3.3 阳离子交替吸附作用

由图 7(a)和图 7(b)可知,大部分离子变化量偏离 1:1 线(该线代表相应的离子增量是完全由矿

物溶解产生的),说明离子除矿物溶解之外还存在其它反应过程. 在图 7(c)中,离子变化值在 -1:1 线附近代表存在阳离子交替吸附作用,污水库区(C2、C3、C4)和历史时期污水影响区(C00)位于第二象限,说明存在地下水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与土壤吸附的 Na^+ 和 K^+ 发生交替吸附[反应式(7)],农田区域(C0、C6)和污水库堤外侧(C1、C5)位于第四象限说明存在地下水中 Na^+ 和 K^+ 与土壤吸附的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 发生交替吸附.



氯碱指数可表征阳离子交替吸附强弱,然因受污水混合作用影响地下水中钠离子的质量浓度远高于氯离子的质量浓度,根据公式(4)和(5)计算结果皆为负值[图 7(d)],与图 7(c)的结果不一致. 研究中利用离子反应变化量改进氯碱指数,见公式(8)和(9).

$$\text{CAI-I}' = \frac{\Delta\text{Cl}^- - (\Delta\text{Na}^+ + \Delta\text{K}^+)}{\text{Cl}^-} \quad (8)$$

$$\text{CAI-II}' = \frac{\Delta\text{Cl}^- - (\Delta\text{Na}^+ + \Delta\text{K}^+)}{\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^-} \quad (9)$$

改进后的氯碱指数 CAI-I' 和 CAI-II' 的关系见图 7(e),与前文分析的结果一致,进一步说明调整后氯碱指数也能表征阳离子交替吸附作用的方向和强度. 此外,降水或灌溉后地下水的氯碱指数(非绝对值)偏高,说明降水与灌溉促进土壤吸附的钙镁

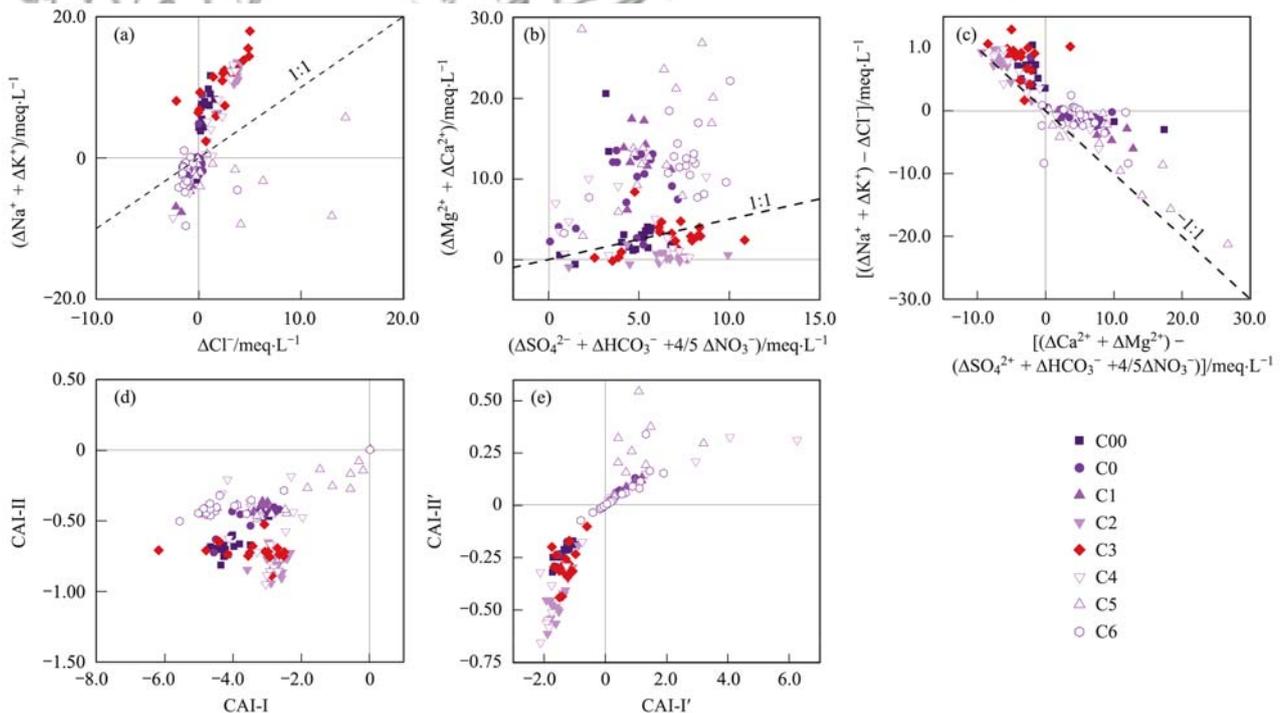


图 7 地下水主要离子变化量关系

Fig. 7 Relationship between the ionic deltas in groundwater

进入地下水.最后,可根据($\Delta\text{Na}^+ - \Delta\text{Cl}^-$)与 Na^+ 的比值确定污水库区域(C3)地下水中29.9%的钠离子由阳离子交替吸附作用所产生,灌溉区域(C0和C6)地下水中8.1%的钠离子由阳离子交替吸附作用所消耗.

3 结论

(1)污水库区地下水水化学类型为 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 - \text{Na}$ 型,地下水受包气带残留污水混合补给的平均占比约48.4%;阳离子交替吸附和岩盐溶解作用分别为地下水提供了29.9%和8.6%的钠离子.

(2)农田污灌区地下水水化学类型为 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 - \text{Na} \cdot \text{Mg}$ 型,污水灌溉使得包气带残留污水混合比例增加为58.3%,阳离子交替吸附作用降低了地下水中8.1%的钠离子.

(3)地下水水化学受降水和灌溉垂向补给控制,降水和灌溉水的混合稀释作用导致残留污水混合比例和矿物饱和指数降低,促进地下水中钠离子与土壤胶体吸附的钙镁离子的交换作用.

(4)离子反应变化量改进后的氯碱指数可应用于存在钠或氯污染的研究区,判断阳离子交替吸附作用的方向与强度.

(5)污水渗漏和灌溉复合系统中长期滞留的污染物将在降雨和灌溉模式驱动下以不同程度的污水物理混合和水岩相互作用持续影响浅层地下水水质.虽然对污水库治理降低了污水混合比例,但土壤残留污染物的持续影响不容忽视,且污灌区土壤残留污染物对地下水影响的程度要高于污水库区,加之周边农田污灌区面积广泛,建议加强周边污灌区土壤的治理和修复,降低农田残留污染物对地下水的影响.

参考文献:

- [1] Wilderer P. Treatise on water science [M]. Amsterdam: Elsevier, 2011. 147-200.
- [2] Häder D P, Erzinger G S. Bioassays [M]. Amsterdam: Elsevier, 2018. 369-386.
- [3] Sharma B M, Becanova J, Scheringer M, *et al.* Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India [J]. Science of the Total Environment, 2019, **646**: 1459-1467.
- [4] Sharma P, Poustie A, Verburg P, *et al.* Trace organic contaminants in field-scale cultivated alfalfa, soil, and pore water after 10 years of irrigation with reclaimed wastewater [J]. Science of the Total Environment, 2020, **744**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140698.
- [5] Jampani M, Liedl R, Hülsmann S, *et al.* Hydrogeochemical and mixing processes controlling groundwater chemistry in a wastewater irrigated agricultural system of India [J]. Chemosphere, 2020, **239**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124741.
- [6] Gal H, Weisbrod N, Dahan O, *et al.* Perchlorate accumulation and migration in the deep vadose zone in a semiarid region [J]. Journal of Hydrology, 2009, **378**(1-2): 142-149.
- [7] Beckers L M, Brack W, Dann J P, *et al.* Unraveling longitudinal pollution patterns of organic micropollutants in a river by non-target screening and cluster analysis [J]. Science of the Total Environment, 2020, **727**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138388.
- [8] Wu M, Wu J F, Liu J, *et al.* Effect of groundwater quality on sustainability of groundwater resource: a case study in the North China Plain [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2015, **179**: 132-147.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Liu Y, Jiao J J, Liang W Z, *et al.* Hydrogeochemical characteristics in coastal groundwater mixing zone [J]. Applied Geochemistry, 2017, **85**: 49-60.
- [12] Mushtaq N, Younas A, Mashiatullah A, *et al.* Hydrogeochemical and isotopic evaluation of groundwater with elevated arsenic in alkaline aquifers in Eastern Punjab, Pakistan [J]. Chemosphere, 2018, **200**: 576-586.
- [13] Levakov I, Ronen Z, Dahan O. Combined in-situ bioremediation treatment for perchlorate pollution in the vadose zone and groundwater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **369**: 439-447.
- [14] Colombani N, Mastrocicco M, Castaldelli G, *et al.* Contrasting biogeochemical processes revealed by stable isotopes of H_2O , N, C and S in shallow aquifers underlying agricultural lowlands [J]. Science of the Total Environment, 2019, **691**: 1282-1296.
- [15] Scheiber L, Cendón D I, Iverach C P, *et al.* Hydrochemical apportioning of irrigation groundwater sources in an alluvial aquifer [J]. Science of the Total Environment, 2020, **744**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140506.
- [16] Yin S Y, Wu W Y, Liu H L, *et al.* The impact of river infiltration on the chemistry of shallow groundwater in a reclaimed water irrigation area [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2016, **193**: 1-9.
- [17] Peters M, Guo Q J, Strauss H, *et al.* Seasonal effects on contamination characteristics of tap water from rural Beijing: a multiple isotope approach [J]. Journal of Hydrology, 2020, **588**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2020.125037.
- [18] 鲁明芳, 杨占波. 唐河污水库对北侧地下水的影响 [J]. 河北水利科技, 1995, **16**(3): 48-50.
- [19] 袁瑞强, 宋献方, 王鹏, 等. 白洋淀渗漏对周边地下水的影响 [J]. 水科学进展, 2012, **23**(6): 751-756.
- Yuan R Q, Song X F, Wang P, *et al.* Impacts of percolation in Baiyangdian Lake on groundwater [J]. Advances in Water Science, 2012, **23**(6): 751-756.
- [20] Min L L, Shen Y J, Pei H W. Estimating groundwater recharge using deep vadose zone data under typical irrigated cropland in the piedmont region of the North China Plain [J]. Journal of Hydrology, 2015, **527**: 305-315.

- [21] 张凯, 刘战东, 强小嫚, 等. 耕作方式和灌水处理对冬小麦-夏玉米水分利用及产量的影响[J]. 农业工程学报, 2019, **35**(17): 102-109.
Zhang K, Liu Z D, Qiang X M, *et al.* Effects of tillage and irrigation on water use and yield of winter wheat and summer maize[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, **35**(17): 102-109.
- [22] 张兆吉, 雒国中, 王昭, 等. 华北平原地下水资源可持续利用研究[J]. 资源科学, 2009, **31**(3): 355-360.
Zhang 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): 355-360.
- [23] 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.
- [24] 杨戈芝, 袁卫宁, 马海珍, 等. 白洋淀流域地下水水质现状及主要影响因素[J/OL]. 水利水电技术, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1757.TV.20210207.0856.002.html>, 2021-02-07.
- [25] Woith H, Wang R J, Maiwald U, *et al.* On the origin of geochemical anomalies in groundwaters induced by the Adana 1998 earthquake[J]. Chemical Geology, 2013, **339**: 177-186.
- [26] Solder J E, Beisner K R. Critical evaluation of stable isotope mixing end-members for estimating groundwater recharge sources: case study from the South Rim of the Grand Canyon, Arizona, USA[J]. Hydrogeology Journal, 2020, **28**(5): 1575-1591.
- [27] Barthold F K, Tyralla C, Schneider K, *et al.* How many tracers do we need for end member mixing analysis (EMMA)? A sensitivity analysis [J]. Water Resources Research, 2011, **47**, doi: 10.1029/2011WR010604.
- [28] 张杰, 周金龙, 曾妍妍, 等. 新疆叶尔羌河流域地表水水化学特征及控制因素[J]. 环境科学, 2021, **42**(4): 1706-1713.
Zhang J, Zhou J L, Zeng Y Y, *et al.* Hydrochemical characteristic and their controlling factors in the Yarkant River Basin of Xinjiang[J]. Environmental Science, 2021, **42**(4): 1706-1713.
- [29] Kumar S, Venkatesh A S, Singh R, *et al.* Geochemical signatures and isotopic systematics constraining dynamics of fluoride contamination in groundwater across Jamui district, Indo-Gangetic alluvial plains, India[J]. Chemosphere, 2018, **205**: 493-505.
- [30] Li P Y, Wu J H, Qian H. Assessment of groundwater quality for irrigation purposes and identification of hydrogeochemical evolution mechanisms in Pengyang County, China [J]. Environmental Earth Sciences, 2012, **69**(7): 2211-2225.
- [31] 杜新强, 方敏, 冶雪艳. 地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展[J]. 环境科学, 2018, **39**(11): 5266-5275.
Du X Q, Fang M, Ye X Y. Research progress on the sources of inorganic nitrogen pollution in groundwater and identification methods[J]. Environmental Science, 2018, **39**(11): 5266-5275.
- [32] 李严, 曹明达, 靳孟贵, 等. 湖北泉水流域水化学特征和硝酸盐来源示踪[J]. 地球科学, 2020, **45**(3): 1061-1070.
Li Y, Cao M D, Jin M G, *et al.* Hydrochemical characteristics and tracing of nitrate sources in Quanshui River Catchment, Hubei Province [J]. Earth Science, 2020, **45**(3): 1061-1070.
- [33] 吴庆华, 王贵玲, 蔺文静, 等. 太行山山前平原地下水补给规律分析: 以河北滦城为例[J]. 地质科技情报, 2012, **31**(2): 99-105.
Wu Q H, Wang G L, Lin W J, *et al.* Estimating groundwater recharge of Taihang Mountain Piedmont in Luancheng County, Hebei Province, China[J]. Geological Science and Technology Information, 2012, **31**(2): 99-105.
- [34] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, **170**(3962): 1088-1090.
- [35] 刘鑫, 向伟, 司炳成. 汾河流域浅层地下水水化学和氢氧稳定同位素特征及其指示意义[J]. 环境科学, 2021, **42**(4): 1739-1749.
Liu X, Xiang W, Si B C. Hydrochemical and isotopic characteristics in the shallow groundwater of the Fenhe River Basin and indicative significance [J]. Environmental Science, 2021, **42**(4): 1739-1749.
- [36] 李状, 苏晶文, 董长春, 等. 安徽马鞍山市当涂地区地下水水化学特征及演化机制[J/OL]. 中国地质, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20210106.1002.002.html>, 2021-01-06.

CONTENTS

Disinfection By-products in Drinking Water and Their Control Strategies: A Review	CHU Wen-hai, XIAO Rong, DING Shun-ke, <i>et al.</i>	(5059)
Advances in Mechanism and Influencing Factors Affecting Hydrogen Sulfide Adsorption by Biochar	XU Qi-yong, LIANG Ming-shen, XU Wen-jun, <i>et al.</i>	(5086)
Effect of Vegetation Coverage on the Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentration in China's Eight Major Economic Regions from 1998 to 2016	YANG Yu-lian, YANG Kun, LUO Yi, <i>et al.</i>	(5100)
Evolution and Potential Source Apportionment of Atmospheric Pollutants of Two Heavy Haze Episodes During the COVID-19 Lockdown in Beijing, China	ZHAO De-long, TIAN Ping, ZHOU Wei, <i>et al.</i>	(5109)
Characteristics and Origin Analysis of Air Pollution During the Spring Festival in Linfen, Fenwei Plain	LIU Wei-jie, HU Tian-peng, MAO Yao, <i>et al.</i>	(5122)
Spatio-Temporal Characteristics and Potential Source Areas of Seasonal Atmospheric Pollution in Shijiazhuang	NIE Sai-sai, WANG Shuai, CUI Jian-sheng, <i>et al.</i>	(5131)
Impact of Air Humidity on PM _{2.5} Mass Concentration and Visibility During Winter in Tianjin	DING Jing, TANG Ying-xiao, HAO Tian-yi, <i>et al.</i>	(5143)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, WANG Shuai, <i>et al.</i>	(5152)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory from Domestic Sources in China	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SHEN Guo-feng, <i>et al.</i>	(5162)
Characteristics of Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China from 2011 to 2019	LIU Rui-yuan, ZHONG Mei-fang, ZHAO Xiao-ya, <i>et al.</i>	(5169)
VOCs Emission Inventory and Uncertainty Analysis of Industry in Qingdao Based on Latin Hypercube Sampling and Monte Carlo Method	XU Wan-ying, FU Fei, LÜ Jian-hua, <i>et al.</i>	(5180)
Emission Characteristics and Environment Impacts of VOCs from Typical Rubber Manufacture	WANG Hai-lin, XIN Guo-xing, ZHU Li-min, <i>et al.</i>	(5193)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Different Functional Zones of Shenyang, China	KU Ying-ying, REN Wan-hui, SU Cong-cong, <i>et al.</i>	(5201)
Characteristics of BTEX and Health Risk Assessment During Typical Pollution Episodes in Summer and Winter in Tianjin Urban Area	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, PU Wei-wei, <i>et al.</i>	(5210)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Analysis of the Driving Force in Zhengzhou City	JI Yao, WANG Chen, LU Xuan, <i>et al.</i>	(5220)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of O ₃ Concentrations Based on GAMs Model in Chengdu	ZHANG Ying, NI Chang-jian, FENG Xin-yuan, <i>et al.</i>	(5228)
Spatial Variation Characteristics and Remote Sensing Retrieval of Total Suspended Matter in Surface Water of the Yangtze River	LI Jian-hong, HUANG Chang-chun, ZHA Yong, <i>et al.</i>	(5239)
Spatial Distribution Characteristics of the Spectrum, Source Analysis, and Nitrogen Response of Dissolved Organic Matter in Summer Rainfall in the Hebei Province	ZHANG Zi-wei, ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i>	(5250)
Distribution and Influencing Factors of DOM Components in Urban and Suburban Polluted Rivers	ZHU Yi, CHEN Hao, DING Guo-ping, <i>et al.</i>	(5264)
Composition and Distribution of Microplastics in the Water and Sediments of Urban Rivers in Beijing	HU Jia-min, ZUO Jian-e, LI Di, <i>et al.</i>	(5275)
Nontarget Screening and Ecological Risk Assessment of Polar Organic Pollutants in Surface Water on the West Bank of Taihu Lake	LU Xin-yan, WANG Fei, ZHANG Li-min, <i>et al.</i>	(5284)
Optimization of Extraction Methods and Distribution Characteristics of Antibiotics and Metabolites in Sediments of a River Water-Groundwater Interaction Zone	LI Yu-qiong, TONG Lei, YAN Han, <i>et al.</i>	(5294)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Desilting Demonstration Area in Baiyangdian Lake	WANG Tong-fei, ZHANG Wei-jun, LI Li-qing, <i>et al.</i>	(5303)
Dynamic Mechanisms of Groundwater Quality by Residual Contaminants of the Tanghe Wastewater Reservoir in Xiong'an New Area	ZHANG Zhi-xiong, WANG Shi-qin, ZHANG Yi-zhang, <i>et al.</i>	(5312)
Analysis and Prediction of Health Risk from Heavy Metals in Drinking Water Sources Based on Time Series Model	JI Chao, HOU Da-wei, XIE Li, <i>et al.</i>	(5322)
Spatial Distribution, Risk, and Influencing Factors of River Water-Sediment Heavy Metals in the Lower Reaches of the Qianhe River	GAO Yu, WANG Guo-lan, JIN Zi-han, <i>et al.</i>	(5333)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake Basin During the Wet Season	HE Miao, LIU Gui-jian, WU Lei, <i>et al.</i>	(5346)
Impact of Enclosure Culture on Heavy Metal Content in Surface Sediments of Hongze Lake and Ecological Risk Assessment	ZI Xin-yuan, ZHANG Ming, GU Xiao-hong, <i>et al.</i>	(5355)
Natural Water Chemistry Change in the Surface Water of Chengdu and Impact Factors	XU Qiu-jin, LAI Cheng-yue, DING Yao, <i>et al.</i>	(5364)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Groundwater in the Leizhou Peninsula	PENG Hong-xia, HOU Qing-qin, ZENG Min, <i>et al.</i>	(5375)
Land-based Nitrogen Pollution Source Structure and Spatial Distribution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DONG Si-qi, HUANG Chong, <i>et al.</i>	(5384)
Output Characteristics of Nitrogen and Phosphorus from Non-Point Source Pollution of Typical Land Use in a Micro-Watershed in Hilly Red Soil Region	FANG Zhi-da, SU Jing-jun, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i>	(5394)
Effects of Different Fertilization Patterns on Nitrogen Leaching Loss from Paddy Fields Under Reduced Nitrogen	JIANG Hai-bin, ZHANG Ke-qiang, ZOU Hong-tao, <i>et al.</i>	(5405)
Effects of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil Phosphorus Forms in the Jiaozhou Bay Wetland	SHA Meng-qiao, CHAI Na, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i>	(5414)
Contrasting Analysis of Microbial Community Composition in the Water and Sediments of the North Canal Based on 16S rRNA High-Throughput Sequencing	PENG Ke, DONG Zhi, DI Yan-ming, <i>et al.</i>	(5424)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution by Si-modified Peanut Shell Biochar	ZHAO Min, ZHANG Xiao-ping, WANG Liang-rong, <i>et al.</i>	(5433)
Adsorption Characteristics of Pb(II) on Eucalyptus Biochar Modified by Potassium Permanganate	MO Zhen-lin, ZENG Hong-hu, LIN Hua, <i>et al.</i>	(5440)
Preparation of Mixed Metal Oxide/Carbon Composites and Its Adsorption Performance for Pb(II)	LU Yu-shen, ZONG Li, YU Hui, <i>et al.</i>	(5450)
Fabrication of Supported Titanium Xerogel Adsorbent and Performance Evaluation for Arsenite Removal	SUN Ye-yang, ZHOU Chang, GAN Yong-hai, <i>et al.</i>	(5460)
Nitrite Regulation During Start-up of Combined Partial Nitrification and ANAMMOX Process	ZUO Fu-min, ZHENG Rui, SUI Qian-wen, <i>et al.</i>	(5472)
Effects of Biochar and Straw Return on Soil Aggregate and Organic Carbon on Purple Soil Dry Slope Land	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i>	(5481)
Response of Soil Organic Carbon Content in Different Slope Positions to Fertilization Management in Purple Soil Sloping Fields	XU Man, YU Luo, WANG Fu-hua, <i>et al.</i>	(5491)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in the Eastern Mountainous Area of the Nanyang Basin	LAI Shu-ya, DONG Qiu-yao, SONG Chao, <i>et al.</i>	(5500)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Suburban Farmland Soil	ZHANG Xiu-xiu, LU Xiao-li, WEI Yu-chen, <i>et al.</i>	(5510)
Accumulation Characteristics and Dietary Exposure Estimation of Heavy Metals in Vegetables from the Eastern Coastal Region of China	SUN Shuai, GENG Ning-bo, GUO Cui-cui, <i>et al.</i>	(5519)
Security Risk and Influencing Factors of Agro-Products in Farmland Soil Around a Typical Mining Smelter	HUO Yan-hui, WANG Mei-e, XIE Tian, <i>et al.</i>	(5526)
Cd Pollution and Safe Planting Zoning in Paddy Soils: A Case Study in a District of Chongqing	CAO Shu-zhen, MU Yue, CUI Jing-xin, <i>et al.</i>	(5535)
Characteristics and Influencing Factors of Cadmium Accumulation in Different Rice Varieties Under Cadmium Contaminated Field Conditions	WANG Yu-hao, YANG Li, KANG Yu-chen, <i>et al.</i>	(5545)
Effects of Nano-membrane on Aerobic Composting Process and Odor Emission of Livestock Manure	LI Yong-shuang, SUN Bo, CHEN Ju-hong, <i>et al.</i>	(5554)