

河北新生代玄武岩地下水中硝酸盐成因及健康风险评价

何锦^{1,2}, 马雪梅¹, 邓启军¹, 郑一迪¹, 刘昭³

(1.中国地质调查局水文地质环境地质调查中心 河北 保定 071051; 2.河北大学建筑工程学院 河北 保定 071002; 3.河北地质大学水资源与环境学院 河北 石家庄 050031)

提要:【研究目的】为了判别河北省新生代玄武岩地下水中硝酸盐成因及其带来的健康风险。

【研究方法】本文选择张北县玄武岩分布区, 利用 45 组地下水水化学及氢氧稳定同位素数据, 识别了区内地下水中硝酸盐分布特征及成因, 并针对氮污染问题开展了地下水硝酸盐的健康风险评价。【研究结果】研究区地下水中硝酸盐平均浓度为 86.08 mg L^{-1} , 26.6% 的采样点 NO_3^- 质量浓度超过 GB/T 14848-2017《地下水质量标准》中 III 类地下水硝酸盐限量值 (20 mg L^{-1}); 不同土地利用类型条件下地下水中硝酸盐含量差异较大, 其中城镇区地下水中硝酸盐质量浓度最高, 水浇地次之, 林草地和旱地最小。区内地下水硝酸盐的主要来源为牲畜粪肥及生活污水混合入渗, 其次为农业化肥淋滤。基于健康风险评价模型, 成人和儿童通过饮水摄入硝酸盐的健康风险较高, 占总健康风险贡献率的 99.23%, 远大于皮肤接触途径。其中儿童经饮水摄入和皮肤接触两种途径的健康风险均显著高于成人, 75.55% 的采样点地下水硝酸盐对儿童的健康风险超出了可接受水平。【结论】从供水安全角度, 建议对高风险地区增加净水设备降低人体健康风险。

关键词: 地下水; 硝酸盐; 玄武岩; 稳定同位素; 健康风险评价; 水文地质调查工程; 张北县; 河北省

创新点: 系统分析了河北省新生代玄武岩地区地下水硝酸盐分布特征及来源; 开展了区内地下水健康风险评价, 并提出了安全供水建议。

Spatial distribution, origin, and health risk assessment of nitrate in groundwater of Cenozoic basalts in Zhangbei county, Hebei Province

HE Jin^{1,2}, MA Xuemei¹, DENG Qijun¹, ZHENG Yidi¹, LIU Zhao³

(1. Center for Hydrochemistry and Environmental Geology, China Geological Survey, Baoding 071051, Hebei
2. College of Civil Engineering and Architecture, Hebei University, Baoding 071002, Hebei; 3. College of Water Resources and Environment, Hebei Geology University, Shijiazhuang, 050031 Hebei)

Abstract: 【Objectives】 In order to identify nitrate sources and health risks in groundwater of Cenozoic basaltic rock in Hebei province. 【Methods】 The basalt distribution region in Zhangbei county is selected as a typical study area. Based on hydrochemistry and isotopes data of 45 groups groundwater samples, the distribution characteristics and origin of nitrate in basalt groundwater were studied, the health risk of nitrate in groundwater was evaluated using the health risk assessment model. 【Results】 The results showed that the average concentration of nitrate in the groundwater of the study area was 86.08 mg L^{-1} , The nitrate concentration of 26.6% of the

基金项目: 中国地质调查局项目 (编号: DD20190259) 资助。

作者简介: 何锦, 男, 1980 年生, 工学博士, 正高级工程师, 从事水文地质与水资源调查研究工作。E-mail: hejing007105@126.com.

通讯作者: 马雪梅, 女, 1990 年生, 工程师, 从事水文地质与水资源调查研究工作。E-mail: 247523354@qq.com.

sampling sites exceeded the limit value of the III grade groundwater quality in GB/T 14848-2017 《The Quality standard of Underground Water》 (20 mg L⁻¹);The nitrate pollution of different land use types varied greatly, and the content of nitrate in urban areas was the highest, followed by irrigated land,with forests、grasslands or dry land not exceeding the standard.The sources of nitrate in groundwater was mainly manure and domestic sewage, and the next was chemical fertilizer leaching;The health risks of nitrate exposure through skin contact among the population in the study area were at acceptable levels, while the health risk of nitrate intake from drinking water was higher, and the contribution rate of nitrate intake from drinking water accounted for 99.23% of the total risk, which was much higher than that from skin contact route.The health risks of drinking water intake and skin contact in children were significantly higher than those of adults.The health risks of groundwater nitrates to children in 75.55% of the sampling sites exceeded acceptable levels. 【Conclusions】 From the perspective of water supply safety, it is recommended to increase water purification equipment in high-risk areas to reduce human health risks

Key words: Groundwater; nitrate; basalt; stable isotope; health risk assessment; hydrogeologic survey engineering; Zhangbei County; Hebei Province

Highlights: This study systematically analyzed the distribution and origin of nitrate in groundwater of Cenozoic basalt area in Hebei province; It were assessed the health risk of nitrate in groundwater and suggested on safe water supply.

About the first author: HE Jin, male, born in 1980, Doctor of Engineering, senior engineer with the rank of a professor, engaged in the research of hydrogeology and water resources; E-mail: hejing007105@126.com.

About the corresponding author: MA Xuemei female, born in 1990, engineer, engaged in the investigation and evaluation of groundwater resources; E-mail: 247523354@qq.com.

Fund support: Supported by the project of China Geological Survey (No.DD20190259).

1 引言

硝酸盐(NO₃⁻)作为自然界水体中一种重要化学指标,具有溶解性高和迁移性强的特点,通常被用来指示水体的污染程度(李露等,2019)。由于农业化肥的不合理使用和污水的任意排放,我国地表水体和地下水中硝酸盐污染日趋严重(Xing et al., 2013; Zhang et al., 2015)。地表水中 NO₃⁻的增加会带来水质恶化、富营养化和赤潮暴发的风险,而饮用硝酸盐含量过高的地下水会对人体造成诸如甲状腺疾病、癌症、生育缺陷和高铁血红蛋白血症等疾病(Briki et al., 2017; Gu et al., 2013)。

地下水中硝酸盐的来源十分复杂,主要包括大气沉降、土壤氮矿化等自然因素以及生物污水、农业肥料、畜禽养殖等人为因素(Bu et al., 2016; 吕晓立等, 2020)。国内外学者多采用遥感解译、水化学分析、同位素示踪等方法开展地下水中硝酸盐溯源研究(Amiri 等, 2015, 殷超等, 2020; 徐进等, 2018; 吴锡松等, 2020)。如 Musgrove 等(2016)对美国德克萨斯州岩溶地下水研究发现,水中硝酸盐主要来源于有机氮的水下硝化作用。杨静(2018)等利用地质统计学方法探讨了江汉平原第四系孔隙地下水中硝酸盐的分布特征及影响因素,发现土地利用类型、土壤类型对地下水硝酸盐含量影响最大。刘贯群等(2017)利用氮氧同位素和卤化物比值法发现了青岛大沽河平原区地下水中硝酸盐与粪肥、生活污水的排放高度相关。李耕等(2019)认为贵州典型岩溶水流域中硝酸盐的来源与畜牧业等人类活

动有关。在研究区域上,国内学者多聚焦于北方主要盆地第四系松散岩类含水层或者南方碳酸岩岩溶含水层,而对于基岩山区,特别是玄武岩地下水中硝酸盐溯源研究开展较少。

张北县地处我国内蒙古高原南缘,北方农牧交错带的核心区,同时作为京津冀水源涵养功能区和生态环境支撑区,担负着首都水源涵养和生态环境支撑的任务。境内地表水资源匮乏,生态环境脆弱,地下水资源战略属性尤为突出。县境内分布着大面积新生代汉诺坝组玄武岩,因其良好的地质构造,所蕴含的玄武岩裂隙孔洞水已经成为区内优良的地下水供水水源,其地下水供水量可占到区内需水量的50%以上(何锦等,2022)。近年来,由于城镇化的快速发展和蔬菜种植面积的迅速增加,张北县玄武岩分布区地下水中硝酸盐污染问题日益显现,硝酸盐含量超标率为44.3%,最高浓度可达 786.45 mg L^{-1} (吴庭雯等,2021)。目前,高浓度硝酸盐所导致的水质恶化问题已经对当地居民健康以及供水安全构成威胁。因此,准确识别区内玄武岩地下水中硝酸盐来源,评估其带来的健康风险,对于控制污染源、保护群众饮水安全都具有重要的现实意义。本文通过研究张北县玄武岩地下水中硝酸盐总体分布特征与土地利用类型的耦合关系,利用统计学分析、水化学分析、同位素分析等方法揭示了区内地下水中硝酸盐成因,并对地下水质量进行健康风险评价,为张北县地下水氮源污染防控和居民安全饮水提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 研究区概况

研究区位于河北省张家口市张北县境内,面积为 2650 km^2 。地势总体上为南高北低,南部山区最高海拔为 1650 m ,北部波状平原海拔约为 1400 m 。研究区属于大陆性季风气候区,年均降水量 393 mm ,年均蒸发量 1850 mm ,日照时数为 2900 h ,平均风速 $2.4\sim 5.5\text{ m/s}$,年均气温 $1.2\sim 3.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。区内发育安固里河、三台河、盘常营子等河流,均为季节性河流,河流流程短小,多数就近排泄于湖淖洼地。

区内新生代汉诺坝组玄武岩多出露于县城南部的熔岩山地和西部丘陵状台地,厚度在 $50\sim 300\text{ m}$;受新构造活动影响,玄武岩厚度由南向北逐渐变薄,在县域中部多为隐伏状态,上覆为第四系松散沉积物(图1、图2)。区内地下水流向与地表水流向基本一致,均为从南向北,补给来源主要有大气降水、地表水、灌溉回归水,排泄方式以开采及蒸发为主。

研究区土地利用类型主要分为水浇地、旱地、林草地和城镇建设用地,其中,旱地分布面积最大,以种植莜麦、燕麦、胡麻等低耗水农作物为主;林草地主要分布在县城南部和西部的丘陵山区,建设用地零星分布于中部波状平原和南部河谷地带。2004年以来,为建设京北菜篮子工程,研究区水浇地的面积急剧增长,区内主要种植白菜、菜花、土豆、番茄等短季节蔬菜。

2.2 样品采集与分析

2019年8月于张北县玄武岩分布区采集地下水样品45组(水源来自泉、灌溉机井、村集中供水井)、大气降水2组,地下水采样点分布如图1。地下水采样时,利用抽水设备排除井筒内储水,采用便携式水质测试仪(HACH sension-156, USA)现场获取水质水温、pH值、溶解氧、电导率EC等理化指标参数,待理化指标稳定后,采取水样3瓶(250mL 聚氯乙烯瓶),使用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤样品水,其中一瓶加入硝酸,酸化至 $\text{pH}<2$,用于测试阳离子,其余2瓶不酸化原样保存带回实验室用于测试阴离子和氢氧稳定同位素,采样结束后立即用封口膜密封。水化学分析测试由青岛地质工程勘察院中心实验室承担完成,其中 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 采用火焰原子吸收光谱法进行测定(contrAA300, 德国耶拿公司); HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 采用滴定分析法; Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Br^- 用离子色谱仪器(883, 瑞士万通公司)进行测试分析, NO_3^- 利用紫外分光光度法进行测试(TU-1901, 北京普析通用公司);溶解性总固体(TDS)利用烘干法进行测定。同位素测试在核工业地质分析测试研究中心完成, δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 采用MAT253气体同位素质谱仪测定,精度分别为 $\pm 1.0\text{‰}$ 和 $\pm 0.1\text{‰}$,数据结果采用SMOW标准表示。

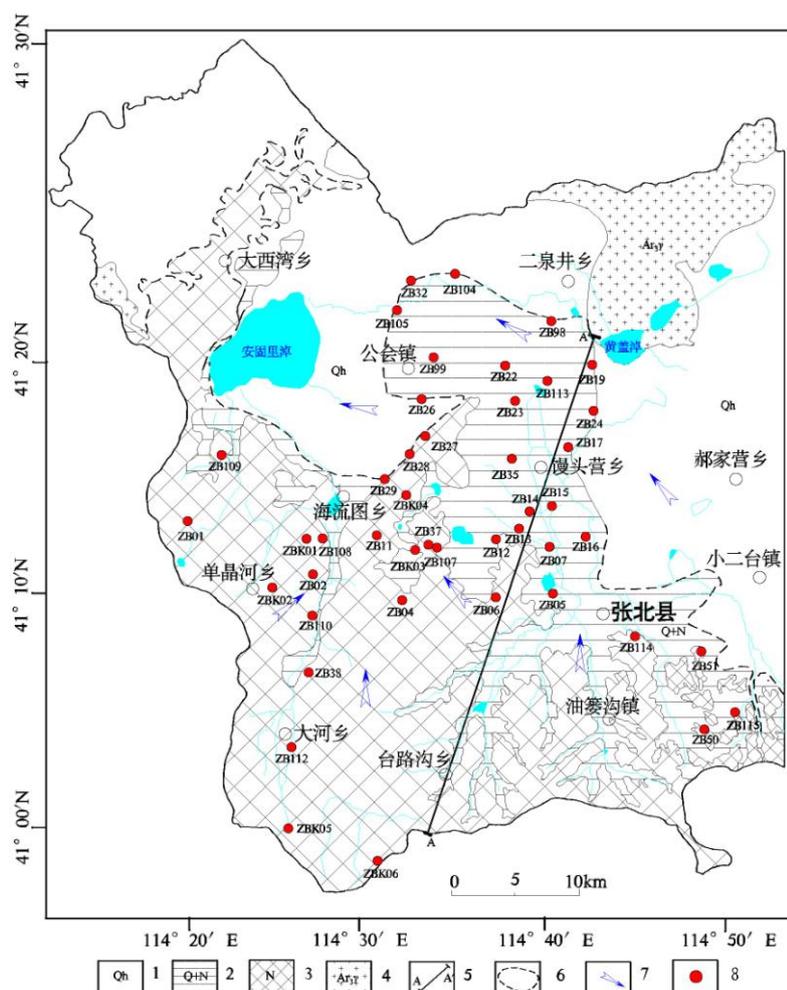


图1 研究区地下水采样点分布图

1—第四系全新统; 2—第四系+新近系; 3—新近系玄武岩; 4—花岗岩; 5—水文地质剖面;
6—玄武岩隐伏界线; 7—地下水流向; 8—地下水采样点

Fig.1 Location of groundwater sampling sites in the study area
 1—Holocene; 2—Quaternary and Neogene; 3—Neogene basalt; 4—Granite
 5—hydrogeologic section; 6—Basalt buried boundary; 7—Groundwater flow direction; 8—Groundwater sampling point

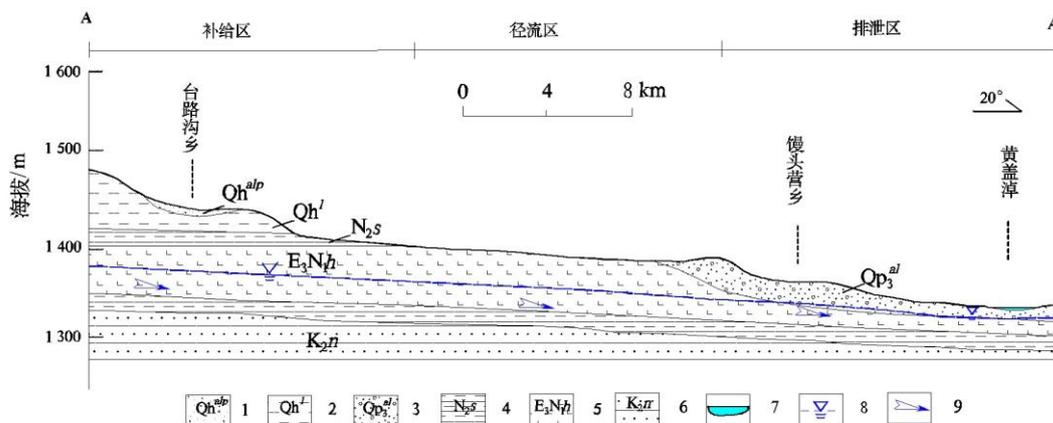


图 2 研究区水文地质剖面图

- 1—全新统粉砂；2—全新统黏土；3—上更新统砂砾石；4—新近系泥岩；5—新近系玄武岩；
 6—白垩系砂岩；7—地表水；8—地下水位；9—地下水流向

Fig. 2 Diagram of hydrogeologic section in the study area

- 1—Holocene silty sand; 2—Holocene clay; 3—Upper Pleistocene sand gravel; 4—Neogene mudstone;
 5—Neogene basalt; 6—Cretaceous sandstone; 7—Surface water; 8—Groundwaters level; 9—Groundwater flow direction

2.3 研究方法

健康风险评价 (health risk assessment, HRA) 是一种评估周围环境对人体健康存在潜在风险的量化方法。它利用特定公式计算污染物通过不同的暴露途径对人体健康产生的影响。根据污染物危害效应不同可以分为化学致癌效应和非致癌效应 (汤锐 等, 2011; 曾光明 等, 1998)。其中非致癌效应通常利用参考剂量 (Reference Dose) 来衡量暴露剂量与人群健康效应之间的定量关系。全球学者通过大量研究建立起不同类型污染物对人体健康的危险影响的风险评价模型, 其中国际公认的美国环境保护署 (USEPA) 推荐的健康风险评价模型, 因其指标的科学性, 数据的可靠性, 在水质健康风险评价中应用最为广泛 (USEPA, 1992)。

根据 USEPA 的建议, 硝酸盐为非致癌物, 它们主要通过饮水及皮肤接触两种途径进入人体, 其日均暴露剂量计算公式如下:

$$I_{CDI} = \frac{C \times ABS \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (1)$$

$$I_{CDD} = \frac{C \times SA \times K_p \times EV \times ET \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (2)$$

$$I_{CD} = I_{CDI} + I_{CDD} \quad (3)$$

$$HI = \frac{I_{CD}}{I_{RF}} \quad (4)$$

式中: HI 为非致癌风险指数, 无量纲; I_{CD} 为人群日均暴露剂量 ($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$); I_{CDI} 为通过饮用水途径获得的日均暴露剂量 ($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$); I_{CDD} 为通过皮肤接触途径获得的日

均暴露剂量 ($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$)； I_{RF} 为地下水中非致癌物质参考剂量 ($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$)， C 为地下水中硝酸盐的实测浓度 (mg L^{-1})； IR 为饮水率 (L d^{-1})； ABS 为肠胃吸收系数，无量纲； EF 为暴露频率 (d a^{-1})； ED 为暴露持续时间 (a)； BW 为居民平均体重 (kg)； AT 为预期寿命 (d)，即暴露发生的平均时间； SA 为皮肤接触表面积 (cm^2)； K_p 为污染物的皮肤渗透系数 (cm h^{-1})； EV 为每天洗澡频率，无量纲； ET 为洗澡时间 (h d^{-1})； CF 为体积转换因子，无量纲。

2.4 数据处理

文中水化学数据的统计分析采用 SPSS20 软件完成，水化学分析采用 AqQA 软件完成，图件采用 Graphic 和 Mapgis 绘制完成。

3 结果与分析

3.1 水化学总体特征

研究区地下水样品中水化学和氢氧稳定同位素指标统计值如表 1 所示。从表 1 中可知，研究区地下水 pH 范围为 7.45~9.00，均值为 8.28，水质呈弱碱性；TDS 范围为 192.90~2449.05 mg L^{-1} ，均值为 859.82 mg L^{-1} ，为低矿化淡水；DO 变化范围为 1.13~11.2 mg L^{-1} ，均值为 5.61 mg L^{-1} ；结合 piper 三线图(Piper, 1944)分析(图 3)，不同土地利用类型地下水化学类型差异较大，林草地地下水样点大部分落到 Piper 图的 1 区和 3 区，表明其水中 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 等碱土金属阳离子占比超过 $\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$ 等碱金属阳离子， HCO_3^{-} 占比超过 $\text{SO}_4^{2-}+\text{Cl}^{-}$ 等强酸根离子，同时 TDS 多小于 500 mg L^{-1} ，水化学类型以低 TDS 的 HCO_3-Ca 、 $\text{HCO}_3-\text{Ca Mg}$ 、 $\text{HCO}_3 \text{Cl}-\text{Ca Mg}$ 型为主。水浇地和旱地地下水样品主要分布在 5 区和 7 区，表明水中各类阳离子在水中占比优势不明显，而阴离子则以 SO_4^{2-} 和 Cl^{-} 为主，水化学类型有 $\text{Cl HCO}_3-\text{Ca Mg}$ 、 $\text{Cl HCO}_3-\text{Na Mg}$ 、 $\text{HCO}_3 \text{Cl}-\text{Na Mg}$ 等。城镇地下水样多分布在 6 区和 9 区，甚至出现硝酸盐型水，说明地下水受人类活动影响剧烈，水中各阴阳离子比例相近，其所经历的水文地球化学过程较为复杂。

3.2 硝酸盐分布特征

研究区地下水中 NO_3^{-} 含量较高，均值为 86.08 mg L^{-1} ，其中 26.6% 样品超《地下水质量标准》(GB/T14848-2017) 中 III 类水体限值 (以 N 计为 20 mg L^{-1})，超标范围为 1.02~7.05 倍。不同土地利用类型地下水中 NO_3^{-} 质量浓度差异较大，总体规律为城镇>水浇地>旱地>林地(图 4)，其中城镇地下水中 NO_3^{-} 含量范围 47.49~621.11 mg L^{-1} ，均值为 290.89 mg L^{-1} ，水浇地地下水中 NO_3^{-} 含量范围 7.50~261.93 mg L^{-1} ，均值为 95.72 mg L^{-1} ，两者超过《地下水质量标准》中 III 类水体限值比例分别为 75.00% 和 55.56%，表明研究区城镇和水浇地中地下水受硝酸盐污染比较严重；此外林草地与旱地中地下水的 NO_3^{-} 质量浓度均值分别为 22.79 mg L^{-1} 和 25.93 mg L^{-1} ，硝酸盐均值小于地下水质量标准 III 类水体限值，表明林草地与旱地中受污染情况轻微。同时区内降雨中 NO_3^{-} 质量浓度很小，说明大气降水对区内地下水中硝

酸盐的贡献可以忽略不计。利用变异系数来衡量地下水中硝酸盐分布的离散程度，发现旱地地下水中 NO_3^- 的变异系数为 123.99%，达到中等变异程度，其他土地利用类型地下水中 NO_3^- 变异系数均小于 100%，属于轻度变异（杨贵羽 等，2002）。结合土地利用类型图（图 5）分析：区内土地利用类型主要为旱地，其地下水中硝酸盐浓度受不同地区水文地球化学过程及表生人为活动因素双重影响，空间变异性较强；林草地主要分布在县城南部和西部的丘陵山区，人类活动强度低，变异程度弱；城镇主要分布在狭长的河谷地带以及下游波状平原，人口聚集程度高，地下水中 NO_3^- 质量浓度主要受人为污染控制。

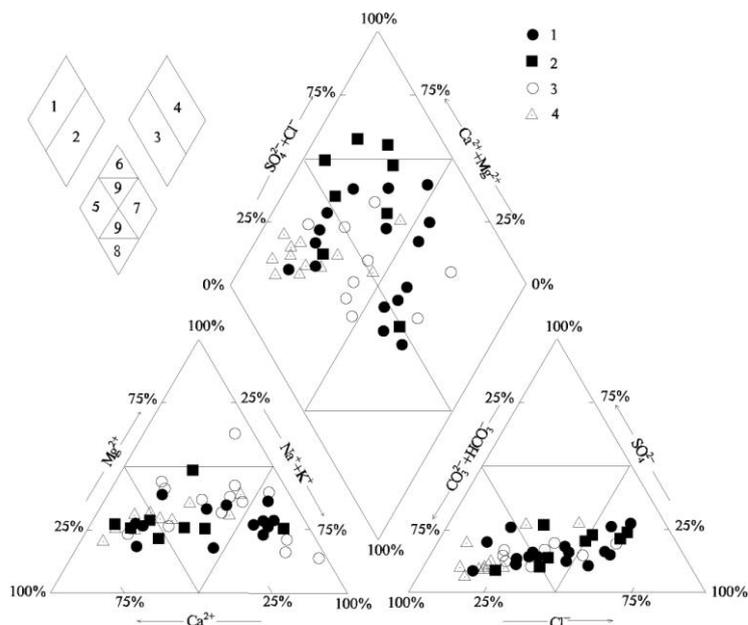


图 3 研究区地下水样品 Piper 三线图

1—旱地；2—城镇；3—水浇地；4—林草地

Fig. 3 Piper trilinear diagram of hydrochemical parameters of groundwater in study area

1—Dry farm land ; 2—Urban land; 3—Irrigated land; 4—Forest grassland

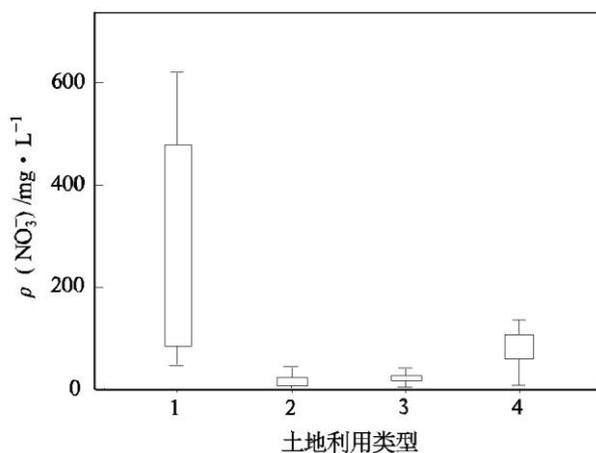


图 4 研究区不同土地利用类型地下水中硝酸盐浓度箱体图

1—城镇；2—旱地；3—林草地；4—水浇地

Fig.4 Box diagram of nitrate concentration of groundwater under different landuses types in the study area

1—Urban land; 2—Dry farm land; 3—Forest grassland; 4—Irrigated land

表 1 研究区水样水化学及同位素统计特征

Table1 The statistic characteristics of hydrochemical and isotopic data in water sample

土地利用类型	统计值	水化学及同位素指标													
		pH	TDS (mg L ⁻¹)	DO (mg L ⁻¹)	Na ⁺ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	Br ⁻ (mg L ⁻¹)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)
城镇 (n=8)	最小值	7.45	334.08	2.15	14.25	0.89	29.24	26.42	140.15	44.28	22.52	47.49	0.05	-9.87	-72.91
	最大值	9.00	2449.05	11.12	473.12	5.42	300.75	132.08	859.18	620.91	312.07	621.11	0.21	-8.68	-65.21
	平均值	8.28	1329.30	7.02	163.57	2.54	157.03	71.71	343.52	281.78	166.77	290.89	0.09	-9.22	-69.73
	标准差	0.52	744.34	2.58	158.33	1.85	108.04	37.03	226.36	198.87	98.35	230.82	0.06	0.34	2.51
	变异系数(%)	6.27	55.99	36.80	96.80	72.92	68.80	51.63	65.89	70.58	58.97	79.35	60.59	3.65	3.60
旱地 (n=15)	最小值	7.70	204.55	2.45	13.86	0.52	16.74	11.82	152.34	16.00	11.41	0.20	0.02	-11.09	-83.36
	最大值	8.90	1904.22	10.35	407.52	9.32	181.79	159.55	708.65	599.75	419.92	121.11	0.26	-9.03	-70.74
	平均值	8.30	939.98	5.82	181.72	3.35	67.62	62.16	352.77	256.68	146.44	25.93	0.12	-9.91	-74.97
	标准差	0.46	556.75	2.63	133.37	2.46	46.75	42.53	175.89	206.86	120.44	32.15	0.07	0.48	2.75
	变异系数(%)	5.54	59.23	45.13	73.39	73.50	69.14	68.42	49.86	80.59	82.24	123.99	61.62	4.87	3.67
林草地 (n=13)	最小值	7.50	192.90	1.13	9.40	0.96	40.29	12.05	134.06	8.14	12.00	0.61	0.01	-11.58	-88.33
	最大值	8.60	1567.15	9.54	297.33	8.67	79.44	150.03	478.49	404.40	380.46	41.92	0.13	-9.95	-72.39
	平均值	8.09	445.51	5.02	54.55	2.26	60.74	33.61	251.87	70.86	69.31	22.79	0.04	-10.70	-78.91
	标准差	0.38	374.02	2.88	80.51	2.19	11.42	37.74	106.90	105.92	104.75	12.99	0.03	0.54	5.75
	变异系数	4.70	83.95	57.48	147.58	96.87	18.81	112.31	42.44	149.48	151.13	57.02	67.00	5.03	7.28
水浇地 (n=9)	最小值	8.40	437.05	1.59	22.88	1.35	26.99	19.79	231.55	55.66	36.80	7.50	0.02	-10.53	-80.10
	最大值	8.90	1841.60	8.58	507.53	4.19	89.44	88.84	511.85	651.40	310.83	261.93	0.33	-8.98	-67.87
	平均值	8.52	907.35	4.88	167.74	2.64	58.59	55.54	380.28	201.55	117.03	95.72	0.10	-9.55	-72.27
	标准差	0.15	448.87	2.41	152.92	0.98	24.77	21.67	95.62	185.62	86.90	73.31	0.09	0.52	3.53
	变异系数(%)	1.76	49.47	49.46	91.17	37.24	42.28	39.02	25.14	92.09	74.26	76.59	95.09	5.41	4.88
雨水 1	7.4	23.01	-	1.44	0.68	3.25	0.93	10.85	2.35	3.14	0.41	-	-4.10	-23.60	
雨水 2	6.4	11.38	-	0.26	0.37	2.01	0.19	5.64	0.41	2.35	0.22	-	-13.90	-103.50	

注: n=样品数量, -为未进行测量。

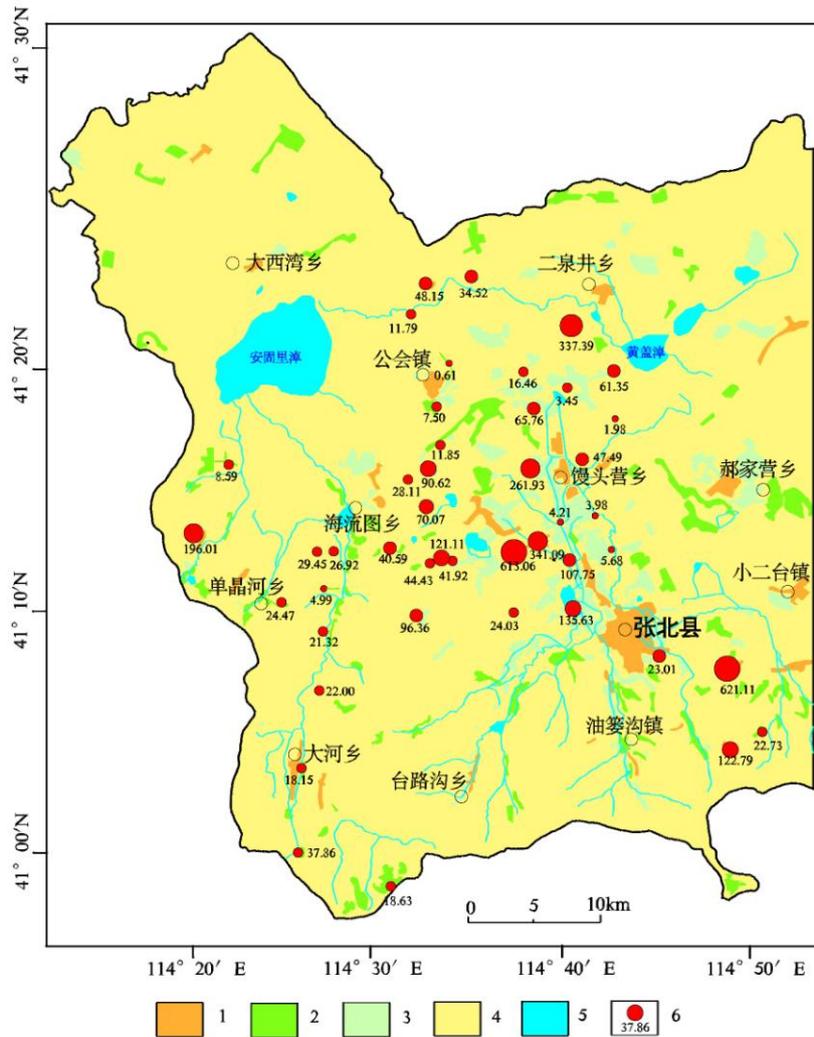


图5 研究区内土地利用类型及地下水中硝酸盐浓度分布图

1—城镇；2—林草地；3—水浇地；4—旱地；5—地表水体；6—地下水采样点及硝酸盐浓度 (mg L^{-1})

Fig.5 Landuse types and NO_3^- concentration of the groundwater samples in the study area

1—Urban land; 2—Forest grassland; 3—Irrigated land; 4—Dry farm land; 5—Surface water; 6—Groundwater sampling point and nitrate levels (mg L^{-1})

表2 研究区地下水中硝酸盐与其他离子相关系数

Table2 Correlation coefficient between nitrate and other ions in the groundwater samples

	pH	TDS	DO	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Br^-
NO_3^-	-0.182	0.511*	0.297*	0.067	-0.007	0.852*	0.277	-0.054	0.335*	0.306*	0.258

注: **在0.01水平(双侧)上显著相关。*在0.05水平(双侧)上显著相关。

对地下水中硝酸盐与其他离子进行相关性分析(表2),发现硝酸盐与 Ca^{2+} 和 TDS 呈现显著正相关关系,与 DO、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 呈现正相关关系,说明上述离子或物性参数与硝酸盐具有同源性。考虑到当地含水层岩性为玄武岩或第四系松散岩类,矿物成分为橄榄石、辉石等硅酸盐类矿物,石膏、盐岩等原生矿物含量较少,因此地下水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 浓度的同步增加应该是人类活动输入。结合 DO 与 NO_3^- 浓度相关关系图可以看出(图6a):当地下水处于厌氧环境时($\text{DO} < 2 \text{ mg L}^{-1}$), $\rho(\text{NO}_3^-) < 1 \text{ mmol L}^{-1}$,此时容易发生反硝化作用造成硝酸盐浓度偏低(Gillham et al, 1978);当 DO 在 $6 \sim 10 \text{ mg L}^{-1}$ 时,53.1%的地下水样

品中 $\rho(\text{NO}_3^-) > 2 \text{ mmol L}^{-1}$ ，研究区地下水长期处于超采状态，地下水位逐渐下降，形成了利于硝化反应的氧化环境；同时发现区内 NO_3^- 质量浓度高值点主要集中在井深 20~40 m 的浅层地下水中（图 6b），说明浅层地下水与大气交换比较充分，容易受到生活污水排放及农业活动污染，造成 NO_3^- 浓度异常。另外，78% 的泉水中 $\rho(\text{NO}_3^-) < 1 \text{ mmol L}^{-1}$ ，说明地下水原生氮素含量较低，硝酸盐浓度的增加为人为因素导致。

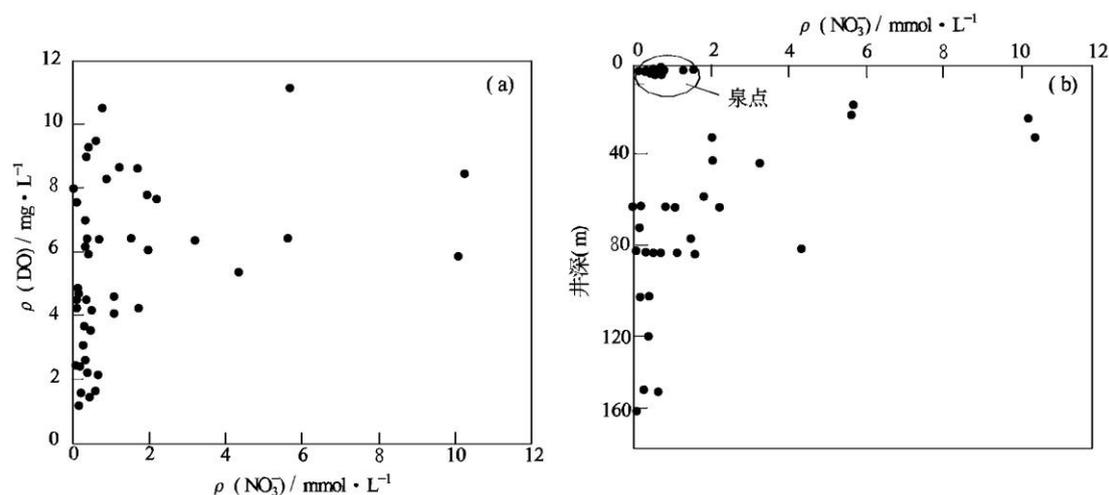


图 6 研究区地下水中 NO_3^- 质量浓度与 DO 和深度散点图

Fig. 6 The relationship between dissolved oxygen or groundwater depth and nitrate concentration

3.3 硝酸盐来源解析

利用氢氧稳定同位素可以判别地下水的补给来源（殷秀兰等，2017；周乐等，2019）。根据地下水 $\delta^{18}\text{O}$ — $\delta^2\text{H}$ 关系图分析（图 7），全部地下水样点沿雨季样品（6~9 月）与非雨季样品（10 月~次年 5 月）连接所形成的大气降水线分布，说明当地地下水为不同时期降水入渗补给。所有样品可分为三个组：I 组包括大部分林草地地下水样品， $\delta^{18}\text{O}$ 值域为 -11.58‰ ~ -9.95‰ ，均值为 -10.70‰ ，接近非雨季大气降水样点并呈现贫化状态，通过调查发现此类样品多位于县城南部山区，属于地下水补给区，地下水化学类型为低矿化的 $\text{HCO}_3\text{-Ca Mg}$ 型，其补给来源应为研究区内海拔较高处雪水或深部地下水。III 组多以城镇地区样品为主， $\delta^{18}\text{O}$ 值域为 -9.87‰ ~ -8.68‰ ，比较靠近雨季大气降水样点，说明受雨季降水影响较大；同时此类样品的 DO 均值为 7.02 mg L^{-1} ，接近 25°C 地表水饱和溶解氧数值 ($\text{DO}=8.25 \text{ mg L}^{-1}$)，反映出城镇区地下水表生环境污水入渗补给特征。II 组以水浇地和旱地样品居多，其 $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 I 组和 III 组之间，该样点空间分布范围较广，补给来源复杂应该为多种因素复合。

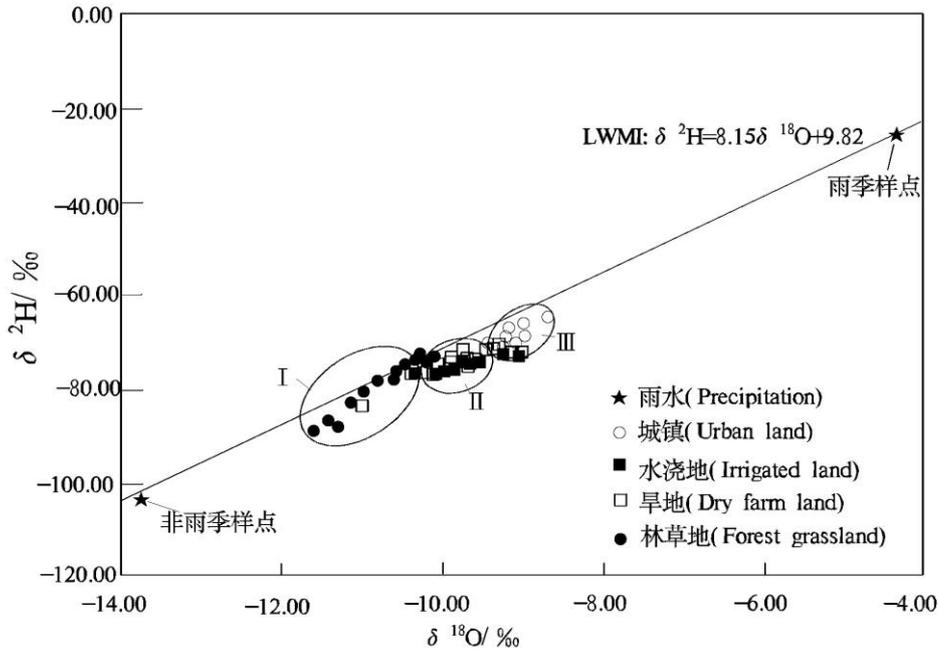


图 7 研究区地下水样品 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ 关系图

Fig. 7 Relationship between hydrogen and oxygen isotopes in groundwater samples

前人采用 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 与 Cl^- 浓度之比来判断地下水中硝酸盐的来源 (Xu et al., 2016; Li et al., 2010)。通常化学肥料包含高浓度的硝酸盐和低浓度的氯离子, 因此具有高 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值和低氯的特征。根据图 8a 分析结果, 研究区约 66% 的林草地和 40% 的旱地中样品点中 Cl^- 摩尔浓度小于 1 mmol/L 且 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 较小, 说明地下水中硝酸盐的异常与化肥的使用有关。通过野外调查分析, 此类样点多处于山前地下水补给区, 地下水埋深大, 有机质含量高, 地下水环境以还原为主, 不利于硝态氮富集, 氮素随地下水运移的过程中被植物吸收或经历了反硝化作用。同时, 研究区内 100% 的城镇和 60% 的旱地样品点中 Cl^- 摩尔浓度大于 1 mmol/L, $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值进一步减小, 指示地下水硝酸盐来源于生活污水渗漏和动物粪便的混合污染。生活污水中常包含大量含氯物质 (如调味剂、融雪剂、防腐剂) 等, Cl^-/Br^- 比值通常大于 1000; 人畜粪便中 Cl^-/Br^- 比值相对较低, 一般在 300~800 之间, 因此可以利用 Cl^-/Br^- 与 NO_3^- 关系来进一步区分两者的影响 (Koh et al., 2010)。根据图 8b 分析结果, 城镇地区样点和部分水浇地的 Cl^-/Br^- 大于 1000, 指示该区域地下水中硝酸盐主要来自生活污水。通过野外调查分析, 城镇用地及部分水浇地处于地下水径流区, 地下水环境以氧化为主, 有利于硝态氮富集, 加之人类活动生活污水、土壤氮素淋失等因素输入额外氮源, 促进地下水中硝酸盐浓度升高; 同时部分林草地中 Cl^-/Br^- 比值小于 800, 说明除农业面源污染外, 牲畜放养及养殖场动物粪便淋滤入渗也是导致林草地地下水硝酸盐异常的另一个原因。

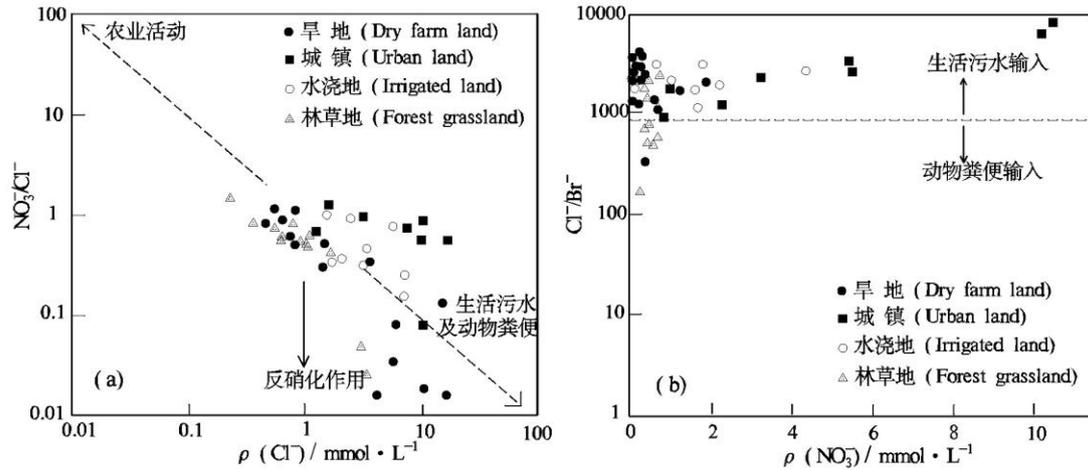


图 8 研究区地下水中 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 与 Cl^- 以及 Cl^-/Br^- 与 NO_3^- 浓度关系图
 Fig. 8 The relationship between $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ and Cl^- or Cl^-/Br^- and nitrate concentration

3.4 硝酸盐健康风险评价

本次采用 USEPA 推荐的健康风险评价模型来定量评价区内地下水中硝酸盐对于居民健康的危害效应。除硝酸盐浓度和日均摄入量为实测外，其余模型参数借鉴了国际通用参数和相同地区研究成果（表 3）。该模型利用公式（1）~（4）计算 HI （非致癌风险指数）值。当 $HI < 1$ 时，说明地下水中硝酸盐并没有形成显著的非致癌风险；当 $HI \geq 1$ 时，说明非致癌风险等级较高，且随着其值的增大其健康风险同步增加。经计算得知（表 4）：成人经饮水途径摄入硝酸盐的日暴露剂量均值为 $1.229 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ，日暴露剂量范围 $0.0028 \sim 8.873 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ；经皮肤接触摄入硝酸盐日暴露剂量均值为 $0.010 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ，日暴露剂量范围 $2.28 \times 10^{-5} \sim 0.0709 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ；儿童经饮水途径摄入硝酸盐的日暴露剂量均值为 $11.067 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ，日暴露剂量范围 $0.0257 \sim 79.857 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ；经皮肤接触摄入硝酸盐日暴露剂量均值为 $0.073 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ，日暴露剂量范围 $1.71 \times 10^{-5} \sim 0.532 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ，通过饮水途径进入人体的硝酸盐含量比经皮肤接触途径要高两个数量级，占比日总摄入量的 $99.21\% \sim 99.33\%$ ，说明饮水为区内居民体内硝态氮富集的主要途径，皮肤接触所造成的富集程度很小。

通过分析由硝酸盐引起的非致癌健康风险空间分布图（图 9）可知，在张北县馒头营乡和油篓沟镇一带非致癌健康风险最高，成人和儿童 HI 指数分别高达 8.944 和 80.389，远大于健康风险阈值，说明长期饮用或接触该类地下水面临着较高的健康风险，对于儿童所造成的危害程度更大，且这些区域属于农业活动强烈的灌区和人口居住密集城镇区，地下水使用量大，应该引起相关部门的注意，其余区域的健康风险相对较低。因此，建议在上述地区减少农田化肥和农药使用量，推广安装净水除氮设施；同时积极寻找后备优质水源，避免或减缓超标硝酸盐进入人体带来的健康风险。

表 3 人体健康风险模型参数及指示含义

Table3 Factors, description and assumptions for health risk assessment

参数	单位	取值		参考文献
		儿童	成人	
D (硝酸盐参考剂量)	mg kg ⁻¹ d ⁻¹	1.6	1.6	USEPA, 1992
C (硝酸盐浓度)	mg L ⁻¹	实测	实测	本研究
DI (日均摄入量)	L d ⁻¹	1.8	2.0	本研究
ABS (胃肠吸收系数)	-	0.5	0.5	邓玉等, 2013
EF (暴露频率)	day year	365	365	USEPA, 1992
ED (暴露时间)	year	6	30	USEPA, 1992
BW (体重)	kg	35	70	USEPA, 1992
AT (预期寿命)	day	365×ED	365×ED	USEPA, 1992
SA (皮肤接触表面积)	cm ²	12000	16500	邓玉等, 2013
Kp (皮肤渗透系数)	cm h ⁻¹	0.001	0.001	USEPA, 1992
EV (洗澡频率)	-	1	1	Yang, 2012
ET (洗澡时间)	h day ⁻¹	0.5	0.5	Yang, 2012
CF (转换因子)	L cm ⁻³	0.001	0.001	Yang, 2012

表 4 硝酸盐在不同暴露途径下对儿童和成人的致癌风险表

Table4 Non-carcinogenic risk of nitrate for children and adults in drinking water and Dermal contact pathway

人群	饮水摄入日暴露剂量		皮肤接触日暴露剂量		两种途径总暴露剂量	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
儿童	0.0257~79.857	11.06	1.71× 10 ⁻⁵ ~0.532	0.073	0.0259~80.389	11.141
成人	0.0028~8.873	1.229	2.28× 10 ⁻⁵ ~0.0709	0.010	0.003~8.944	1.239

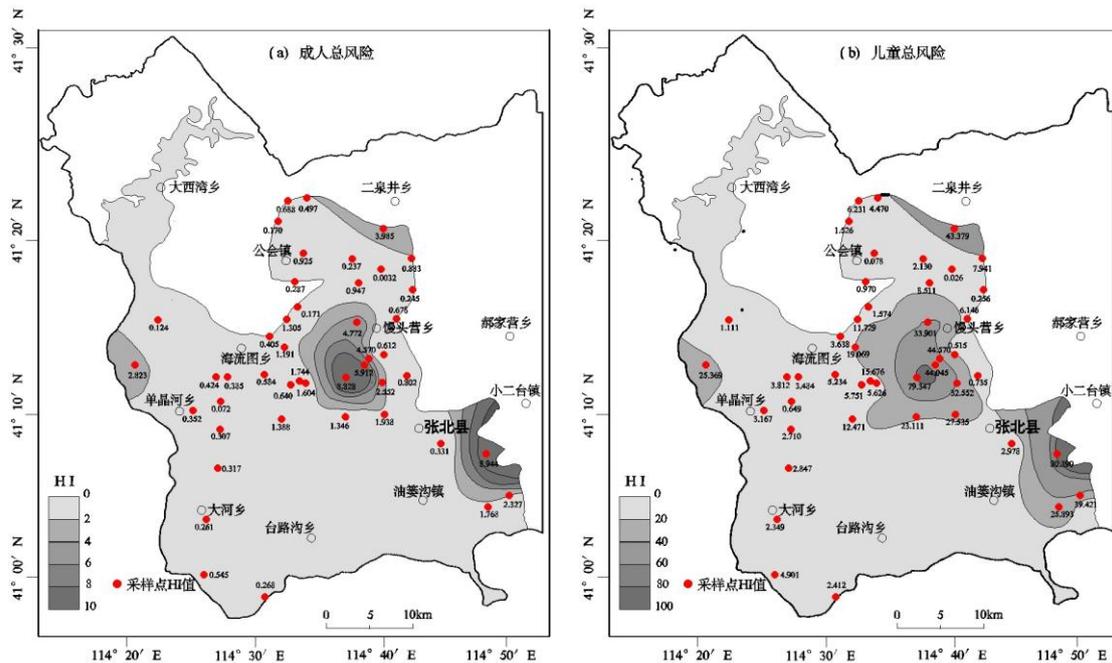


图9 研究区地下水硝酸盐非致癌健康风险指数空间分布图

Fig. 9 Spatial distribution of Non-carcinogenic risk of nitrate for children and adults in study area

4 结论

(1) 张北县玄武岩地下水中硝酸盐均值为 86.08 mg L^{-1} , 26.6%的样品硝酸盐含量超过地下水质量标准III类水体限值, 超标范围为 1.02~7.05 倍。硝酸盐污染主要集中于浅层地下水中, 水化学类型以高矿化的 $\text{Cl HCO}_3\text{-Na Mg}$ 和 $\text{HCO}_3 \text{Cl-Na Mg}$ 为主。

(2) 不同土地利用条件下地下水硝酸盐的含量与来源差异性显著。城镇用地、水浇地中地下水 NO_3^- 浓度较高, 空间变异程度低, NO_3^- 来源为生活污水和人畜粪便的混合入渗; 旱地中地下水 NO_3^- 浓度较低, 空间变异程度中等, NO_3^- 来源于化学肥料淋滤。受地下水动力条件, 氧化还原反应控制, 区内地下水氮的迁移转化过程以硝化反应为主。

(3) 通过健康风险评估结果显示, 成人和儿童通过饮水进入体内的硝酸盐含量分别为 $0.0028\sim 8.873 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 和 $0.025\sim 79.857 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$, 占日摄入量的 99.21%~99.33%; 儿童经饮水摄入和皮肤接触两种途径的硝酸盐健康风险均显著高于成人, 分别为成人的 9.00 倍和 7.50 倍。建议在区域上减少农田化肥和农药使用量, 增加饮水除氮设施, 寻找后备优质水源, 避免或减缓超标硝酸盐进入人体带来的健康风险。

References

- Amiri H, Zare M, Widory D. 2015. Assessing sources of nitrate contamination in the Shiraz urban aquifer (Iran) using the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ dual-isotope approach[J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 51(3): 392-410.
- Briki M, Zhu Y, Gao Y. 2017. Distribution and health risk assessment to heavy metals near smelting and mining areas of Hezhang, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189: 458.
- Bu Hongmei, Zhang Yuan, Meng Wei, Song Xianfang. 2016. Effects of land-use patterns on in-stream nitrogen in a highly-polluted river basin in North-East China[J]. *Science of the Total Environment*, 553: 232-242.
- Deng Yu, Ni Fuquan, Xiang Lu, Zhang Ying, Liu Xiaorong, Wang Wei. 2013. Research on the health risk assessment exposure factors of rural residents drinking water in the western edge of the Sichuan Basin, China[J]. *Journal of Agro-environment Science*, (2):244-250(in Chinese with English abstract).
- Gillham R.W, Cherry J.A. 1978. Field evidence of denitrification in shallow groundwater flow systems[J]. *Water Quality Research Journal*, 13(1):53-72.
- Gu Baojing, Ge Ying, Chang Scott X, Luo Weidong, Chang Jie. 2013. Nitrate in groundwater of China: Sources and driving forces[J]. *Global Environmental Change*, 23(5):1112-1121.

- He Jin, Zhang Youkuang , Zhao Yuqing, Han Shangbao, Liu Yuanqing, Zhang Tao. 2019. Hydrochemical characteristics and possible controls of groundwater in the Xialatuo Basin section of the xianshui river[J]. Environmental Science, 40(3): 228-236(in Chinese with English abstract).
- He Jin, Zheng Yidi, Deng Qijun, He Xueqing. 2022. Groundwater origin and hydrochemical characteristics in cenozoic basaltic aquifer in North China: A case study of Zhangbei County Hebei Province[J]. Journal of Jilin University(Earth science edition), 52(1):181-193 (in Chinese with English abstract).
- Koh Dong-chan, Mayer B, Lee Kwang-sik, Ko K S. 2010. Land-use controls on sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area revealed by multiple environmental tracers[J].Journal of Contaminant Hydrology, 118(1-2): 62-78.
- Li Geng, Han Zhiwei, Shen Chunhua, Zeng Xiangying. 2019. Distribution characteristics and causes of nitrate in waters of typical small karst catchment:A case of the Houzhai river catchment [J]. Earth Science,44(9): 2899-2908(in Chinese with English abstract).
- Li Lu, Qin Dajun, Guo Yi,Sun Jie. 2019. Source and migration of nitrate in groundwater in the Xishan karst aquifer in Beijing[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 46(4):73-80(in Chinese with English abstract).
- Li Siliang, Liu Congqiang, Li Jun, Liu Xiaolong,Chetelat Benjamin, Wang Baoli, Wang Fushun. 2010. Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang river, China using a nitrogen and oxygen isotopic approach[J]. Environmental Science and Technology, 44(5): 1573-1578.
- Liu Guanqun, Zhou Shuyu, Huang Xiudong,Wang Ting, Xu Dong, Yue Caidong. 2017. Multiple methods to recognize sources of underground water nitrate contamination in plain area of Dagu River, Qingdao, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 37(1): 347-356(in Chinese with English abstract).
- Lv Xiaoli, Liu Jingtao, Han Zhantao, Zhu Liang, Zhang Yuxi. 2020. Distribution and source of nitrogen pollution in groundwater of Qin Wangchuan basin[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment. 34(6):139-145(in Chinese with English abstract).
- Musgrove M, Opsahl S.P, Mahler B.J, Herrington C, Sample T.L, Banta J.R. 2016. Source, variability, and transformation of nitrate in a regional karst aquifer: Edwards aquifer, central Texas [J]. Science of the Total Environment, 568: 457-469.
- Tang Rui, Zheng Yixin. 2011. Application of health risk assessment model on water environment safe evaluation[J]. Environmental Science Survey, 30(3): 86-89(in Chinese with English abstract).
- U.S.EPA. 1992. Guidelines for exposure assessment[R]. FRI4129-5.Washington DC.Office of Health and Environmental Assmension USEPA.
- U.S.EPA. 2018. Integrated risk information system (IRIS). Accessed date. <http://www.epa.gov/iris/>. (Accessed 16 May 2018).

- Wu Tingwen, Yuan Lei, Han Shuangbao, Li Fucheng. 2021. Temporal and spatial distribution characteristics and origin analysis of nitrate pollution in groundwater in Angulinao inland river basin[J]. *Environmental Chemistry*, 40(8): 2515-2523(in Chinese with English abstract).
- Wu Xisong, Zhang Qiang, Jiang Guanghui, Guo Fang, Wu Huaying, Luo Junhui. 2020. Sources and transformation of nitrate in karst groundwater of Zengpiyan site, Guilin[J]. *Carsologica Sinica*, 39(2): 164-172(in Chinese with English abstract).
- Xing Lina, Guo Huaming, Zhan Yanhong. 2013. Groundwater hydrochemical characteristics and processes along flow paths in the North China Plain[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 70-71: 250-264.
- Xu Jin, He Jiangtao, Peng Cong, Zeng Ying. 2018. Characteristics and genesis of NO₃ type water in shallow groundwater in Liujiang Basin[J]. *Environmental Science*, 39(9): 4142-4149(in Chinese with English abstract).
- Xu Shiguo, Kang Pingping, Sun Ya. 2016. Stable isotope approach and its application for identifying nitrate source and transformation process in water[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(2): 1133-1148.
- Yang Guiyu, Cheng Yaxin. 2002. Research on the spatial variability of soil water and salt and rational sampling number[J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 20(4): 64-66(in Chinese with English abstract).
- Yang Jing, Xiao Tianyun, Li Haibo Wang Quanrong. 2018. Spatial distribution and influencing factors of the NO₃-N concentration in groundwater in Jiangnan Plain[J]. *China Environmental Science*, 38(2): 710-718(in Chinese with English abstract).
- Yang Mei, Fei Yuhong, Ju Yiwen, Ma Zhen, Li Huaqi. 2012. Health risk assessment of groundwater pollution—a case study of typical city in North China Plain[J]. *Journal of Earth Science*, 23(3): 335-348.
- Yin Chao, Yang Haiquan, Chen Jingan, Guo Jianyang, Wang Jingfu, Zhang Zheng, Tang Xuyin. 2020. Tracing nitrate sources with dual isotopes and hydrochemical characteristics during wet season in Lake Caohai, Guizhou Province[J]. *Journal of Lake Sciences*, 32(4): 989-998(in Chinese with English abstract).
- Yin Xiulan, Wang Qingbing, Feng Wei. 2017. Hydro-chemical and isotopic study of the karst spring catchment in Jinan[J]. *Acta Geologica Sinica*, 91(7): 1651-1660(in Chinese with English abstract).
- Zeng Guangming, Zhuo Li, Zhong Zhenglin, Zhang Panyue. 1998. Assessment models for water environmental health risk analysis[J]. *Advances in Water Science*, 9(3): 212-217(in Chinese with English abstract).
- Zhang Qianqian, Sun Jichao, Liu Jingtao, Huang Guanxing, Lu Chuan, Zhang Yuxi. 2015. Driving mechanism and sources of groundwater nitrate contamination in the rapidly urbanized region of south China[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 182: 221-230.

Zhou Le, Liu Yuanqing, Li Wei, Zhu Qingjun, Li Fengzhe, Lü Lin, Deng Qijun, Ma Xuemei, He Jin. 2019. Characteristics of the Paleogene waterbearing Formation in the middle and upper reaches of the Dawenhe River basin, Shandong Province[J]. *Geology in China*, 46(2): 316-327(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曾光明, 卓利, 钟政林, 张盼月, 李新民. 1998. 水环境健康风险评估模型[J]. *水科学进展*, 9(3):212-217.
- 邓玉, 倪福全, 向璐, 张莹, 刘小容, 王威. 2013. 四川盆地西缘农村居民饮用水健康风险暴露参数的研究[J]. *农业环境科学学报*, (2): 244-250.
- 何锦, 张幼宽, 赵雨晴, 韩双宝, 刘元晴, 张涛. 2019. 鲜水河断裂带虾拉沱盆地断面地下水化学特征及控制因素[J]. *环境科学*, 40(3): 228-236.
- 何锦, 郑一迪, 邓启军, 何雪琴. 2022. 我国北方新生代玄武岩地下水化学特征及其成因——以河北省张北县为例[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 52(1):181-193.
- 李耕, 韩志伟, 申春华, 曾祥颖. 2019. 典型岩溶小流域水体中硝酸盐分布特征及成因:以普定后寨河流域为例[J]. *地球科学*, 44(9):2899-2908.
- 李露, 秦大军, 郭艺, 孙杰. 2019. 北京西山岩溶水中硝酸盐来源及迁移特征[J]. *水文地质工程地质*, 46(4): 73-80.
- 刘贯群, 周书玉, 黄修东, 王婷, 徐栋, 岳彩东. 2017. 多种方法识别青岛大沽河平原区地下水硝酸盐污染来源[J]. *环境科学学报*, 37(1):347-356.
- 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 张玉玺. 2020. 甘肃秦王川灌区地下水硝酸盐污染特征及成因[J]. *干旱区资源与环境*, 34(6): 139-145.
- 汤锐, 郑一新. 2011. 健康风险评估模型在水环境安全评价中的应用研究[J]. *环境科学导刊*, 30(3): 86-89.
- 吴庭雯, 袁磊, 韩双宝, 李甫成. 2021. 安固里淖内陆河流域地下水硝酸盐污染时空分布特征及成因分析[J]. *环境化学*, 40(8): 2515-2523.
- 吴锡松, 张强, 姜光辉, 郭芳, 吴华英, 骆俊晖. 2020. 桂林甑皮岩岩溶地下水硝酸盐来源与转化[J]. *中国岩溶*, 39(2):164-172.
- 徐进, 何江涛, 彭聪, 曾颖. 2018. 柳江盆地浅层地下水硝酸型水特征和成因分析[J]. *环境科学*, 39(9): 4142-4149.
- 杨贵羽, 陈亚新. 2002. 土壤水分盐分空间变异性与合理采样数研究[J]. *干旱地区农业研究*, 20(4):64-66.
- 杨静, 肖天昀, 李海波, 王全荣. 2018. 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*, 38(2): 710-718.

- 殷超, 杨海全, 陈敬安, 郭建阳, 王敬富, 张征, 唐续尹. 2020. 基于水化学和氮氧同位素的贵州草海丰水期水体硝酸盐来源辨析[J]. 湖泊科学, 32(4): 989-998.
- 殷秀兰, 王庆兵, 凤蔚. 2017. 济南岩溶泉域泉群区水化学与环境同位素研究[J]. 地质学报, 91(7):1651-1660.
- 周乐, 刘元晴, 李伟, 朱庆俊, 李凤哲, 吕琳, 邓启军, 马雪梅, 何锦. 2019. 山东大汶河流域中上游古近系含水岩组水文地质特征[J]. 中国地质, 46(2): 316-327.