

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

**2016**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响 ..... 周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)

利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态 ..... 黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)

南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究 ..... 朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)

北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究 ..... 苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)

重庆市主城区 PM<sub>2.5</sub>时空分布特征 ..... 刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)

大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比 ..... 庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)

深圳市大气中全氟化合物的残留特征 ..... 何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)

北京上甸子站大气 CO<sub>2</sub> 及 δ<sup>13</sup>C(CO<sub>2</sub>) 本底变化 ..... 夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)

梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布 ..... 刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)

城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险 ..... 刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)

北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估 ..... 曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)

西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析 ..... 王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)

PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究 ..... 刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)

海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价 ..... 张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)

曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究 ..... 薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)

滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源 ..... 李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)

江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价 ..... 李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)

城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究 ..... 刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)

我国北方温带水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性 ..... 曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)

额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征 ..... 韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)

太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析 ..... 冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)

铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征 ..... 程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)

基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究 ..... 马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)

重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算 ..... 张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)

山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价 ..... 邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)

伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡湖河道脱氮机制的影响 ..... 韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)

环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征 ..... 高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)

藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律 ..... 陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)

扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响 ..... 郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)

锆改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响 ..... 章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)

电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究 ..... 王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)

水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用 ..... 赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)

多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除 ..... 乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)

污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析 ..... 牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)

高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析 ..... 李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)

连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制 ..... 吴鹏, 张诗颖, 宋吟吟, 徐乐中, 沈耀良 (1472)

反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复 ..... 王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)

低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响 ..... 何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)

低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究 ..... 杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)

短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响 ..... 谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)

不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子 ..... 崔海, 张亚红 (1507)

塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性 ..... 贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)

小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响 ..... 刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)

鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析 ..... 王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)

水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素 ..... 罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)

高温纤维素降解菌群筛选及产酶特性 ..... 冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)

基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发 ..... 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)

养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价 ..... 金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)

4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响 ..... 王兰君, 王金凤, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)

新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应 ..... 林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)

水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究 ..... 李蕾, 王铁宇, 王晓军, 肖荣波, 李奇峰, 彭驰, 韩存亮 (1584)

《环境科学》征订启事(1218) 《环境科学》征稿简则(1370) 信息(1352, 1412, 1498)

# 重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算

张远瞩<sup>1</sup>, 贺秋芳<sup>2,3\*</sup>, 蒋勇军<sup>1</sup>, 李勇<sup>1</sup>

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 国土资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004; 3. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 桂林 541004)

**摘要:** 岩溶区特殊的地质构造使地下水系统存在多重水流. 为研究三氮在表层岩溶带水流和地下河水流中的特征和运移方式, 选取城市化进程中的重庆南山老龙洞地下河流域表层岩溶泉和地下河按月采样, 分析水化学特征, 结合 SPSS 的相关性分析, 认为两种水流三氮特征差异很大. 表层岩溶泉三氮质量浓度月变化小, 受降水、污水影响较小,  $\text{NO}_3^- \text{-N} \gg \text{NH}_4^+ \text{-N}$ ; 地下河水三氮质量浓度月变化大, 受降水、污水影响较大, 旱季  $\text{NH}_4^+ \text{-N} > \text{NO}_3^- \text{-N}$ , 雨季  $\text{NO}_3^- \text{-N} > \text{NH}_4^+ \text{-N}$ . 表层岩溶泉 DIN 主要来源于与农业活动有关的非点源污染, 在土壤、表层岩溶带中经氨化、吸附、硝化作用等过程以扩散流形式运移至出露地表. 地下河 DIN 随管道流、扩散流运移, 并以管道流为主. DIN 全年有点源的工业、生活污染物经落水洞、裂隙、溶隙进入. 雨季同时存在占更大比例的非点源污染物, 或由降雨产生的表面坡流、壤中流、表层岩溶带水流经落水洞进入, 或经深裂隙、溶隙下渗进入, 硝化作用明显. 流域 DIN 输出通量为  $56.05 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ , 其中  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$  分别占 46.03%、52.51%; 根据径流分割法估算出点源污染、非点源污染的贡献率分别为 25.08%、74.92%.

**关键词:** 表层岩溶泉; 岩溶地下河; 三氮运移; 氮通量; 重庆南山

中图分类号: X143; X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1379-10 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2016.04.024

## Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing

ZHANG Yuan-zhu<sup>1</sup>, HE Qiu-fang<sup>2,3\*</sup>, JIANG Yong-jun<sup>1</sup>, LI Yong<sup>1</sup>

(1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Karst Dynamics Laboratory, Ministry of Land and Resources & Guangxi, Guilin 541004, China; 3. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

**Abstract:** In a karst groundwater system, it develops complex multiple flows because of its special geological structure and unique physical patterns of aquifers. In order to investigate the characteristics and transport patterns of ammonia, nitrite and nitrate in epikarst water and subterranean stream, the water samples were collected monthly in a fast-urbanizing karst region. The results showed distinctive characteristics of three forms of inorganic nitrogen. The concentration of inorganic nitrogen was stable in the epikarst water while it was fluctuant in the subterranean stream. Epikarst water was less affected by rainfall and sewage compared with subterranean stream. In epikarst water, the nitrate concentration was much higher than the ammonia concentration. Dissolved inorganic nitrogen, mainly from non-point source pollution related to agricultural activities, passed in and out of the epikarst water based on a series of physical, chemical and biological processes in the epikarst zone, such as ammonification, adsorption and nitrification. On the contrary, subterranean stream showed a result of  $\text{NH}_4^+ \text{-N} > \text{NO}_3^- \text{-N}$  in dry seasons and  $\text{NO}_3^- \text{-N} > \text{NH}_4^+ \text{-N}$  in rainy seasons. This can be due to the fact that sanitary and industrial sewage flowed into subterranean river through sinkholes, fissures and grikes in dry season. Dissolved inorganic nitrogen in subterranean river was mainly from the non-point source pollution in wet season. Non-point source pollutants entered into subterranean water by two transport ways, one by penetration along with vadose flow through fissures and grikes, and the other by conduit flow through sinkholes from the surface runoff, soil water flow and epikarst flow. The export flux of DIN was  $56.05 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ , and  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  and  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  accounted for 46.03% and 52.51%, respectively. The contributions of point-source pollution and non point-source pollution to the export flux of DIN were 25.08% and 74.92%, respectively, based on run-off division method.

**Key words:** epikarst spring; subterranean stream; transport patterns of nitrogen; inorganic nitrogen flux; Nanshan, Chongqing

地下水是干旱缺水的西南岩溶区社会经济发展的重要支撑, 但随着城市的发展和工农业活动的加

收稿日期: 2015-09-28; 修订日期: 2015-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41172331); 国家自然科学基金青年科学基金项目(41301541); 岩溶动力学重点实验室开放基金项目(KDL201303); 高校博士点基金项目(20130182110017)

作者简介: 张远瞩(1972~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为岩溶水文地质和地球化学, E-mail: zyz@swu.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: yrs@swu.edu.cn

强,岩溶地下水水质不断恶化,三氮成为常见污染物.三氮即氨氮( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ )、硝酸盐氮( $\text{NO}_3^--\text{N}$ )和亚硝酸盐氮( $\text{NO}_2^--\text{N}$ ),合为溶解无机氮(DIN).目前国内外地下水三氮运移的研究主要集中在非岩溶区,对三氮在水土界面、包气带、含水层中迁移转化机理、过程及规律进行了定性、定量研究<sup>[1-10]</sup>.

岩溶区因其特殊的地质构造使地下水系统与非岩溶区差异巨大,是一个存在裂隙、孔隙、管道和洞穴等多重水流的非常特殊的混合系统,其含水介质具有高度异质性.岩溶含水层从上至下包括上覆土壤层、表层岩溶带、饱水带<sup>[11,12]</sup>.大气降水一部分经土壤层渗透进入表层岩溶带,经孔隙、裂隙、溶隙,以扩散流形式运移,部分以表层岩溶泉形式出露地表;一部分降水在地表形成坡流,经落水洞或竖井以集中流形式直接进入地下河,最终在地表出露形成岩溶泉<sup>[13]</sup>,二者都是岩溶区重要水资源,但其补给(扩散流和管道流)、径流(非饱和带和饱水带)和排泄(扩散流和管道流)途径均不相同,三氮的特征及转化运移规律也应有较大差异.

地表与含水层的连通性是影响污染物迁移的重要因素:以扩散流形式运移的表层岩溶水具有渗透率低<sup>[14]</sup>、水流速度慢、水物理化学指标较为稳定的特点<sup>[15]</sup>,其中污染物将经历长期的储存、运移过程再出露地表<sup>[16,17]</sup>;相反,与地表高度连通的管道流具有渗透率高<sup>[14]</sup>、水流速度快、水物理化学指标极不稳定的特点<sup>[15]</sup>,污染物通常随暴雨直接经落水洞进入地下水系统<sup>[18]</sup>,在含水层中快速、远距离运移<sup>[19,20]</sup>,几乎没有机会发生化学变化和生物降解作用<sup>[21,22]</sup>,自净能量有限<sup>[23]</sup>.一些学者对 $\text{NO}_3^-$ 在表层岩溶带<sup>[24]</sup>和地下河<sup>[25,26]</sup>的运移进行研究,并对地下河中 $\text{NO}_3^-$ 的运移进行模拟<sup>[27]</sup>.但污染物中DIN还以 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 等形式进入地下水,同一区域内,表层岩溶泉和地下河中三氮的季节动态变化特征不清楚,特别是对二者迁移转化规律的对比研究较少.因此,本研究通过监测城市化进程中的重庆南山地下水系统的表层岩溶泉和地下河地球化学指标月动态变化,分析三氮在这两类地下水的不同季节动态变化特性,揭示三氮在两类地下水中不同的储存、转化和运移规律,并在此基础上分析点源、非点源污染物对两类地下水三氮的贡献.这将对岩溶区不同储存形式的地下水三氮污染的治理和合理开发具有积极的指导意义.

## 1 研究区概况

研究区位于重庆市南岸区与巴南区境内,东经

$106^\circ34'44'' \sim 106^\circ36'48''$ ,北纬 $29^\circ28'35'' \sim 29^\circ33'13''$ (图1),流域面积 $13.09\text{km}^2$ ,处于川东平行岭谷区南温泉背斜,为一典型的岩溶槽谷,槽谷为近南北走向,地势北高南低.背斜核部是下三叠统嘉陵江组( $T_{1j}$ )灰岩;两翼为中三叠统雷口坡组( $T_{2i}$ )碳酸盐岩和上三叠统须家河组( $T_{3xj}$ )砂岩,石灰岩分布面积约 $11.3\text{km}^2$ .背斜核部纵张裂隙发育形成含水层,两翼带状分布的砂岩为相对隔水层.地下水补给主要来源于降水,由表层岩溶泉和地下河出口排泄.核部碳酸盐岩遭溶蚀后形成洼地,洼地有较厚的覆盖层,边缘常有表层岩溶裂隙泉出露.槽谷底部落水洞成串珠状分布,发育着一条自NNE向SSW流动的地下河,总长约 $6\text{km}$ ,最大流量达 $13\,000\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ,最小流量达 $0.6\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ,常流量约 $50 \sim 80\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ .

该区属亚热带湿润气候,年均降水 $1\,100\text{mm}$ ,主要集中在 $4 \sim 10$ 月.多年平均气温 $18.7^\circ\text{C}$ .强烈的岩溶作用造成该区生境破碎,快速的城市化进程更使土地利用类型日益破碎,林地和草地分别占总面积的 $47.19\%$ 和 $4.18\%$ ,建设用地和农业用地分别占 $27.22\%$ 和 $8.23\%$ (图2).城市化也使原有排污管道不能满足要求,大量生活、工业废水直接排入或被雨水冲入洼地,或通过岩溶洞穴管道有较好水力联系的落水洞<sup>[28]</sup>直接进入地下河系统.研究区生猪、鸡鸭养殖基地,产生大量排泄物并露天堆放.以蔬菜种植为主的农业长期大量施用人畜粪便及尿素、碳铵、复合化肥等.生活污水、工业废水、人畜粪便、化肥是研究区三氮的主要来源.

## 2 研究方法

### 2.1 在线数据监测

将美国ONSET公司生产的HOBO水位温度自动记录仪(精度 $0.3\text{cm}$ )安装在地下河出口处水文站,水文站与修建的长约 $10\text{m}$ ,宽 $2.1\text{m}$ ,高 $1.5\text{m}$ 的矩形明渠相通, $15\text{min}$ 自动记录一次水位,运用经验公式将水位换算成流量;将HOBO小型气象站(精度 $0.2\text{mm}$ )安装在地下河出口处楼顶, $30\text{min}$ 自动记录一次降雨量(图1).

### 2.2 样品采集及测试

将青岛崂山电子仪器总厂有限公司生产的SYC-3型冷藏型降水、降尘自动采样器安装在气象站边,自动采集降水,收集桶直径 $300\text{mm}$ .降水时自动打开(灵敏度 $0.2\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ ),降水停止 $10\text{min}$ 后会自动关闭,每次降水结束后进行现场检测和样

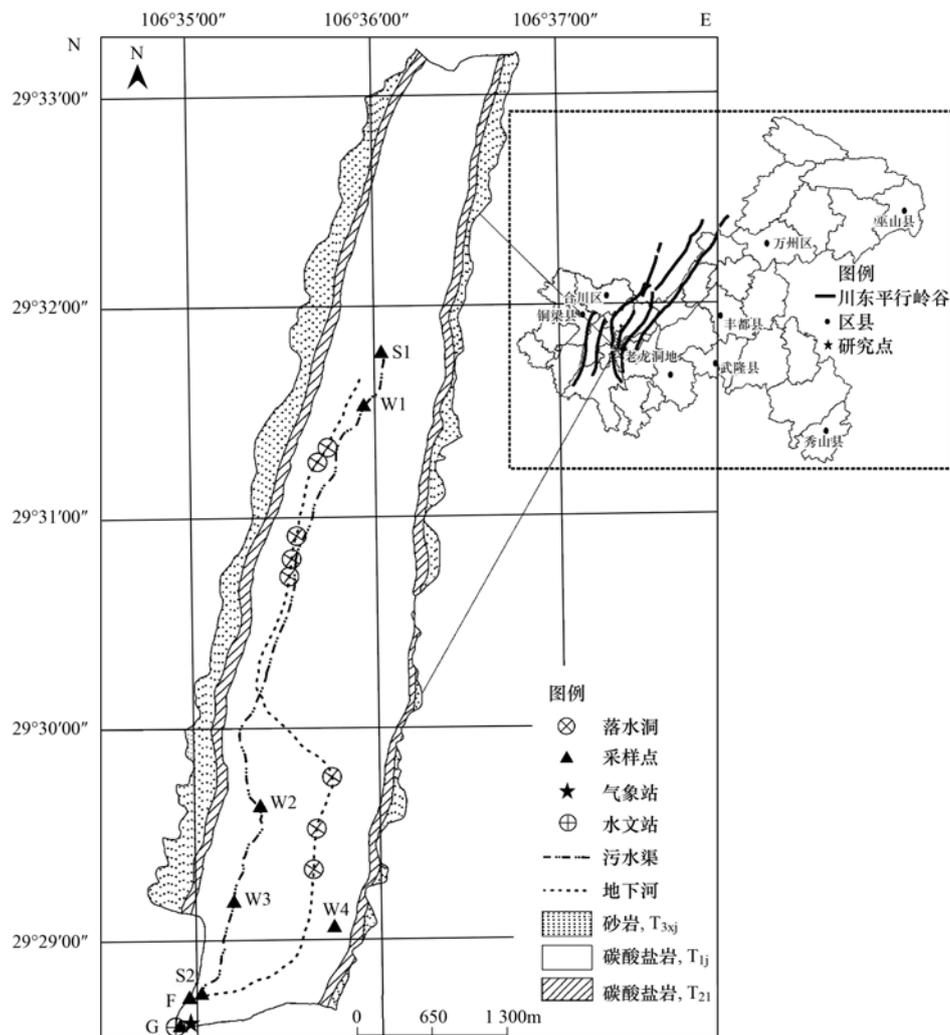


图1 研究区水文地质示意

Fig. 1 Schematic hydrogeological map of Laolongdong underground water system

品采集. 研究期间除 2014 年 2、12 月因降水量小未能收集到外,其余各月均采集到降水样品,共 16 场降水,能较好地代表全年降水特征. 选取水面离地表深度均小于 1.5 m 的表层岩溶泉形成的井水 W1、W2、W3、W4(图 1)(W1、W2 位于农业居民区, W3、W4 位于农业菜地)、地下河出口 G、岩溶洞穴内深部裂隙水 F、污水点 S1(城镇生活污水)、S2(农业排水及生活污水),于 2014 年 2 月至 2015 年 1 月按月监测并采集水样. 现场监测(包括降水)使用美国 HCAH 公司的 HQ340d 多参数水质分析仪测定各水体的 pH、水温( $T$ )、电导率、溶解氧(DO)(精度分别为 0.01pH 单位、 $0.1^{\circ}\text{C}$ 、 $1\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $0.01\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );用 D850 水质分析仪测定  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  质量浓度(精度为  $0.01\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.001\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). 采集的水样(包括降水)经  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后,置入清洗过的 500 mL 的聚乙烯瓶中,

用于  $\text{NO}_3^-$  测试. 所有样品取样后,立即密封保存于便携式冰袋中,12 h 内运至室内放入  $4^{\circ}\text{C}$  冰箱中并尽快测试.  $\text{NO}_3^-$  质量浓度用紫外分光光度法,采用日本岛津公司生产的 UV2450 紫外分光光度计测试(检测精度优于  $0.01\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),在西南大学地球化学与同位素实验室完成.

### 2.3 数据分析处理

4 个表层岩溶泉(W1、W2、W3、W4)数据算术平均后得到表层岩溶泉各项理化指标,地下河各指标按月流量加权[公式(1)]计算年均值. 降水各理化指标根据降水量加权平均,按公式(2)和(3)分别求得月均值和年均值. 城镇生活污水(S1)和农业区排水沟(S2)均以人畜粪便为主要氮源,具有相似的组成和变化规律,将其理化指标算术平均后作为污水指标(表 1). 采用 Excel 和 SPSS 19.0 软件进行数据计算分析.

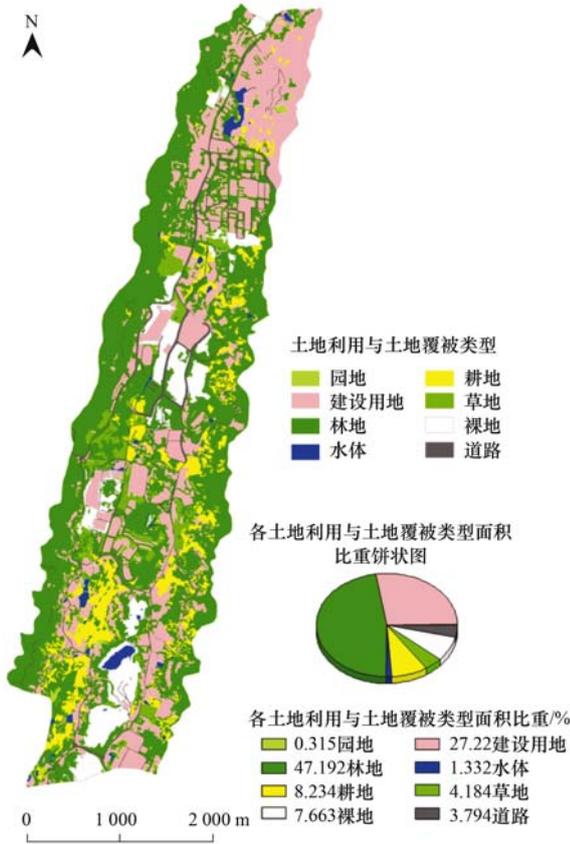


Fig. 2 Land uses of Laolongdong underground water system

$$C_{G\text{年}} = \frac{\sum_{i=1}^{12} C_i Q_i}{\sum_{i=1}^{12} Q_i} \quad (1)$$

式中,  $C_{G\text{年}}$  为地下河  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ )、pH、电导率 ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )、DO ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、三氮质量浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的年平均值;  $i$  为 1~12 月;  $C_i$  为第  $i$  月的  $T$ 、pH、EC、DO、三氮质量浓度;  $Q_i$  为第  $i$  月流量 ( $\text{m}^3$ )。

$$C_{R\text{月}} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i P_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \quad (2)$$

式中,  $C_{R\text{月}}$  为降水  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ )、pH、电导率 ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )、DO ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、三氮质量浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的月平均值;  $i$  为各月降雨次数;  $C_i$  为第  $i$  次降雨的  $T$ 、pH、电导率、DO、三氮质量浓度;  $P_i$  为第  $i$  次降雨的降雨量 (mm)。

$$C_{R\text{年}} = \frac{\sum_{i=1}^{12} C_i P_i}{\sum_{i=1}^{12} P_i} \quad (3)$$

式中,  $C_{R\text{年}}$  为降水  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ )、pH、电导率 ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )、DO ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、三氮质量浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的年平均值;  $i$  为 1~12 月;  $C_i$  为第  $i$  月降雨  $T$ 、pH、电导率、DO、三氮质量浓度的月平均值;  $P_i$  为第  $i$  月降雨量 (mm)。

### 3 结果与分析

#### 3.1 表层岩溶泉、地下河三氮质量浓度月变化规律

从年均值看,表层岩溶泉电导率略大于地下河 (表 1),因为表层岩溶水经过了较长的存储时间,与围岩接触更充分,能溶解更多碳酸盐岩。地下河 DIN 质量浓度较表层岩溶泉大,证明有更多的氮素进入地下河。地下河 DO 小于表层岩溶泉,成为一个相对缺氧的环境,对  $\text{NH}_4^+$  的硝化作用将产生一定的抑制作用,这与地下河具有较大质量浓度的  $\text{NH}_4^+$ 、表层岩溶泉具有较大质量浓度  $\text{NO}_3^-$  结果一致 [图 3(a)、3(b)、3(e)]。表层岩溶泉  $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^-$  几乎接近于 0 [图 3(f)],说明  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  在表层岩溶带迁移过程中已经过硝化过程,完成了向  $\text{NO}_3^-$  的转化。地下河 DIN 的主要赋存形式为  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ ,其质量浓度是地下水 V 类水下限 ( $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的 7.6 倍,  $\text{NO}_3^-$  平均质量浓度低于表层岩溶泉,  $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^-$  远远大于表层岩溶泉 [图 3(f)],且最大、最小值出现时间与表层岩溶泉不一致,说明两种地下水三氮的转化运移方式不同。

从季节变化看,表层岩溶泉和地下河水中 DIN 质量浓度的最大值均出现在旱季,最小值均出现在雨季 [图 3(e)],体现出降水对地下水 DIN 的稀释作用。但二者也存在显著差异 [图 3(a)、3(b)、3(e)]。表层岩溶泉相对稳定,无明显季节差异,而地下河有明显季节变化规律:旱季地下河  $\text{NH}_4^+-\text{N} > \text{NO}_3^-$ ,证明地下河中有大量未经硝化作用的新鲜污染物输入。雨季  $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+-\text{N}$ ,  $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^-$  远远小于旱季 [图 3(f)]。说明地下河三氮在旱季和雨季具有不同的来源与转化运移规律。

地下河中  $\text{NO}_2^-$  质量浓度较高,监测的 12 月中有 8 个月超过国家地下水 V 类水下限 ( $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),月变化较大,最大值出现时间与  $\text{NO}_3^-$  一致,体现出地下河  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  在运移转换过程中具有一定的联系。

#### 3.2 地下河 DIN 通量估算

通过水位温度自动记录仪获取 15 min 一次的水位数据,再根据水位-流量关系计算出 15 min 一次的流量,累积得到每月的总流量,用公式 (4) [29] 求出的三氮年输出量。

$$W_{\text{年}} = \frac{1}{1000} \sum_{i=1}^{12} C_{\text{月}} Q_{\text{月}} \quad (4)$$

式中,  $W_{\text{年}}$  为地下河三氮年输出量 (kg),  $C_{\text{月}}$  为三氮月质量浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $Q_{\text{月}}$  为月流量 ( $\text{m}^3$ )。

表 1 部分水文地球化学特征指标统计

Table 1 Statistical analysis of hydrogeochemical features (partly)

类型	指标	$T$ /°C	pH	电导率 / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	DO / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	DIN / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NO}_3^- - \text{N}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NO}_2^- - \text{N}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
表层岩溶泉 <sup>1)</sup>	均值	18.34	7.22	921.18	3.11	6.60	0.05	6.54	0.01
	最大值	20.25	7.37	1164	4.91	7.73	0.12	7.62	0.02
	最小值	16.58	7.01	761	2.46	5.94	0.01	5.89	0.01
	标准差	1.20	0.12	113.4	0.75	0.53	0.04	0.51	0.01
	变异系数	0.07	0.02	0.12	0.24	0.08	0.75	0.08	0.46
地下河 <sup>2)</sup>	均值	20.19	7.16	844.54	2.16	8.44	3.80	4.43	0.21
	最大值	21.20	7.54	1079	3.21	13.10	11.67	8.23	0.42
	最小值	18.10	6.96	524	0.95	3.91	0.97	0.62	0.01
	标准差	1.10	0.17	137.09	0.72	2.56	4.06	2.75	0.14
	变异系数	0.05	0.02	0.16	0.33	0.30	1.07	0.62	0.67
深裂隙水	均值	19.17	7.17	963.25	8.03	8.32	0.03	8.29	0.01
	最大值	19.60	7.48	996	8.65	8.80	0.06	8.75	0.01
	最小值	18.80	6.97	885	7.70	7.93	0.00	7.87	0.00
	标准差	0.27	0.15	35.90	0.31	0.23	0.02	0.23	0.01
	变异系数	0.01	0.02	0.04	0.04	0.03	0.88	0.03	0.86
降水 <sup>3)</sup>	均值	19.84	5.07	52.39	8.69	2.57	1.61	0.92	0.04
	最大值	23.20	6.48	162.1	10.28	7.94	4.28	3.68	0.37
	最小值	6.30	4.19	35.97	8.14	0.89	0.39	0.18	0.01
	标准差	5.92	2.52	42.39	0.85	2.70	1.36	1.31	0.13
	变异系数	0.30	0.50	0.81	0.10	1.05	0.85	1.42	3.19
污水 <sup>4)</sup>	均值	17.89	7.72	911.5	2.24	20.25	18.43	1.74	0.09
	最大值	22.70	7.89	1183	5.15	30.60	29.94	5.10	0.26
	最小值	10.80	7.55	586	0.23	9.50	4.18	0.32	0.01
	标准差	4.37	0.11	201.63	1.57	7.29	7.82	1.29	0.07
	变异系数	0.24	0.01	0.22	0.70	0.36	0.42	0.91	0.80

1) 将 4 个表层泉各指标算术平均求得; 2) 根据公式(1)按流量加权计算出均值; 3) 根据公式(2)、(3)按降水量加权计算均值; 4) 将 S1、S2 各指标算术平均求得

在流域面积为 13.09 km<sup>2</sup> 的研究区内, 地下河 DIN 输出通量为 56.05 kg·(hm<sup>2</sup>·a)<sup>-1</sup>, 远大于典型农耕区的寨底地下河的 7.94 kg·(hm<sup>2</sup>·a)<sup>-1</sup>[29]。其中, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 输出通量分别占总输出量的 46.03%、52.51%, 其他少量以 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的形式输出, 而寨底地下河 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 输出量占 DIN 的 99.25%。体现出城市化进程使地下河的污染更严重, 来源更复杂。DIN 输出主要集中在降水量大的 3~9 月, 占总输出量的 82% 以上, 而并非 DIN 浓度高的旱季。输出量最大的月份出现在降大暴雨 9 月(图 5), 说明在雨季有更多氮素通过不同路径进入地下河。

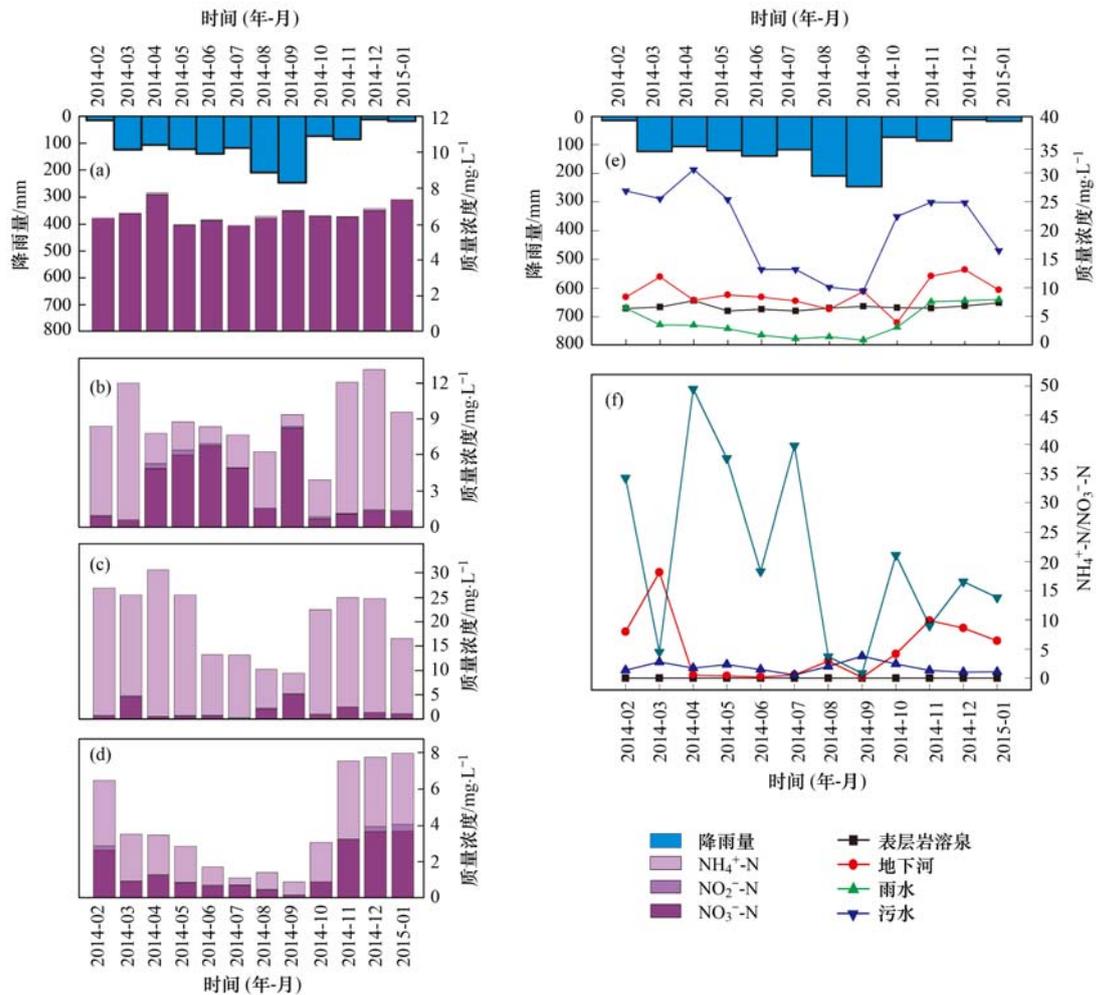
## 4 讨论

### 4.1 表层岩溶泉三氮的来源及转化运移

表层岩溶泉三氮质量浓度相对稳定, 变异系数低(表 1), 因其主要在裂隙、溶隙中以扩散流的形式运移, 运移速度慢、时间长, 对三氮有一定的调节作用, 并为生物化学反应提供了机会。相反, 降水、

污水变异系数高, DIN 的主要赋存形式和月变化规律与表层岩溶泉也差异很大[图 3(a)、3(c)、3(d)、3(e)], 说明污水不是表层岩溶泉三氮的主要来源, 降水也与表层岩溶泉三氮无直接联系。因此, 与农业活动相关的人畜粪便和化肥可能成为表层岩溶泉三氮的主要来源。

研究区表层岩溶泉大多出露于核部洼地边缘, 发育有较厚的覆盖层(主要为粉质黏土), 其土地利用方式主要是农业菜地和分散的农业居住用地(图 2)。菜地中化肥、粪肥大量使用, 养殖场牲畜粪便未经处理, 直接露天堆放。化肥和动物粪便中的大量氮化物在降水驱动下进入土壤, 被微生物氨化为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 一部分被植物吸收, 一部分经微生物硝化作用转化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N。未被硝化的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 因研究区碱性的粉质黏土对带正电的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 具有很强的吸附作用[30], 使其不能随入渗水进入表层岩溶带, 造成表层岩溶泉中很小质量浓度的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N。硝化作用形成的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 因带负电而不易被碱性的粉质黏土



(a) 表层岩溶泉三氮组成月变化; (b) 地下水三氮组成月变化; (c) 污水三氮组成月变化; (d) 降水三氮组成月变化; (e) 表层岩溶泉、地下水、污水、雨水 DIN 月变化; (f) 表层岩溶泉、地下水、污水、雨水  $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NO}_3^-\text{-N}$  月变化

图 3 DIN 组成及月变化

Fig. 3 Composition and monthly variation of dissolved inorganic nitrogen

吸附,植物吸收后过量部分随入渗水进入表层岩溶带,经过表层岩溶带中裂隙、溶隙的调节后以表层岩溶泉出露地表。因此,经过一系列物理、化学、生物作用后,表层岩溶泉中无机氮几乎以  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  形式存在,并相对稳定。

可见,表层岩溶泉中三氮主要来源于与农业活动有关的非点源污染,4月因春季大量施用肥料使 DIN 质量浓度明显升高[图 3(a)、3(e)]也证明了农业活动对表层岩溶泉的影响。化肥、人畜粪便等在土壤中经氨化、硝化细菌作用转化为  $\text{NO}_3^-$ ,下渗进入表层岩溶带后,在岩溶裂隙和溶隙中随扩散流运移(图 4)。

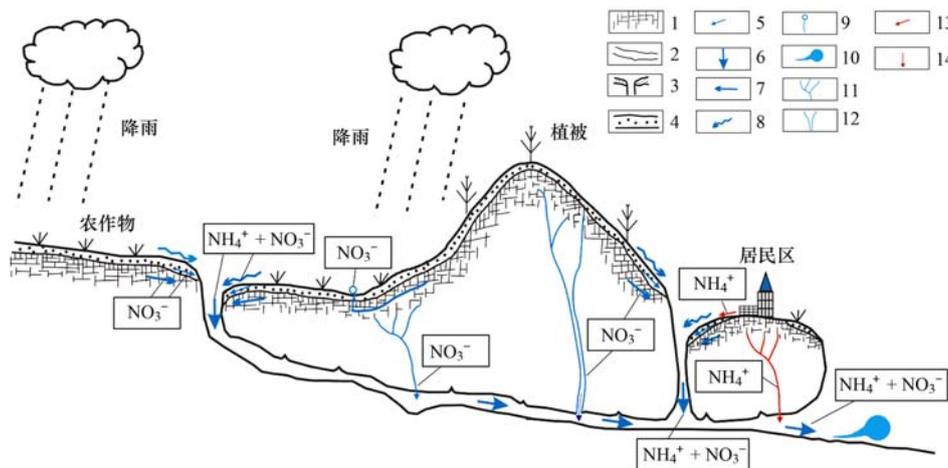
#### 4.2 地下水三氮的来源及转化运移

##### 4.2.1 降水、污水对地下水三氮的影响

大气降水入渗补给是地下水获得补充水量的主

要方式,也是可溶态氮向下迁移的主要载体和驱动力<sup>[31,32]</sup>。研究区全年降水量 1 273.36 mm,主要集中在 3~9 月,地下河对降水的响应与表层岩溶泉有很大不同。降水时地下河流量迅速增加,降水结束后退峰过程相对较长,表现出典型的南方岩溶地下河管道流的水文动态变化特征(图 5),说明该区属管道与裂隙组合的地下水系统,地表与地下河通过管道直接相通,同时有深部裂隙和溶隙的调节<sup>[33]</sup>,因此,地下河中扩散流和管道流并存,并以管道流为主。

地下河三氮质量浓度对降水三氮质量浓度有积极响应,除降水量突然增加的 3、9 月外,二者具有相同的变化趋势[图 3(b)、3(d)、3(e)]。同时,地下河三氮质量浓度对降水量也积极响应,具有雨季降低旱季升高的规律。降水量与地下河 DIN 输出量



1. 表层岩溶带; 2. 岩溶管道; 3. 落水洞; 4. 土壤层; 5. 壤中流; 6. 管道流; 7. 表层岩溶水流; 8. 表面坡流; 9. 表层岩溶泉;  
10. 岩溶大泉; 11. 裂隙; 12. 溶隙; 13. 污水裂隙、溶隙流; 14. 污水地表流

图 4 表层岩溶泉、地下河 DIN 运移路径概念模型

Fig. 4 Conceptual model of transport patterns of dissolved inorganic nitrogen at epikarst springs and subterranean stream

的关系更加直接:将地下河每月 DIN 输出量与降水量用 SPSS 软件进行线性回归,设降水量为  $X$ , 地下河 DIN 输出量为  $Y$ , 那么,  $Y = 0.056X + 0.215$ , 相关系数  $R = 0.90$ , 其相关性在  $\alpha < 0.01$  水平上达到显著正相关。

地下河、污水三氮质量浓度也具有较一致变化趋势。首先,二者都以  $\text{NH}_4^+$ -N 为主要赋存形式;其次,都对降水敏感响应[图 3(b)、3(c)、3(e)],从 2014 年 8 月至 2015 年 1 月二者的  $\text{NH}_4^+$ -N 几乎同步变化。污水和地下河中  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 都具有旱季质量浓度低、雨季质量浓度高的规律。

因此,以管道流为主的地下河水与降水、污水联系紧密,降水、污水均可能通过管道与地下河直接相通。与表层岩溶泉不同,污水可能成为地下河三氮的来源。

#### 4.2.2 枯水期地下河三氮来源与转化运移

岩溶区降水进入地下河的路径主要有:表面坡流、壤中流、表层岩溶带水流、落水洞水流、深溶隙水流、深裂隙水流<sup>[13,34]</sup>,其中,表面坡流、壤中流通过落水洞直接进入,表层岩溶带水流部分经落水洞进入,部分经深溶隙和深裂隙进入。因此,降水进入地下河的路径可以合并为:落水洞(管道流)、深溶隙和深裂隙(扩散流),具体路径因降水的特征不同而有所差异,被降水驱动污染物的运移路径也因此而不同。可见,不同降水条件下,进入地下河的氮源及其路径和转化方式也不同。

2014 年 2 月、12 月和 2015 年 1 月,月降水量均小于 20 mm,未产生 10 mm 以上降水,日均径流量

仅为  $55 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ ,且 3 个月均无明显变化(图 5)。这期间降水少,缺乏运移非点源污染物的驱动力和载体,大气、地表、土壤中含氮物质不能随降水进入地下河,生活、工业污水等点污染源成为该段时间地下河三氮的主要来源<sup>[35~37]</sup>。3 个月中因没有降水的“稀释作用”,地下河 DIN 平均质量浓度高达  $10.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。同时,低降水导致的低 DO 浓度使微生物的硝化作用被抑制,使  $\text{NH}_4^+$ -N 占 DIN 的 85.25% ~ 94.70%,  $\text{NH}_4^+$ -N/ $\text{NO}_3^-$ -N 全年最高[图 3(f)]。枯水期地下河水和污水三氮组成相似,并且二者的  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度几乎一致(均小于  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )[图 3(b)、3(c)、3(e)],进一步证明枯水期地下河三氮主要来源于点源污染物:生活污水、工业废水。其运移路径主要有两种:一是通过管道引入落水洞直接排入地下河,这是主要路径。二是排污管、渠泄漏后经其下裂隙、溶隙渗入地下河(图 4),三氮经这两种路径输入地下河的位置相对固定、污染物量较稳定。

#### 4.2.3 平水期、丰水期地下河三氮来源与转化运移

研究期间,降水主要集中在 3~9 月,但 10、11 月仍然有日降水量大于 10 mm 的降水,使地下河流量发生明显变化。因此,不再将平水期和丰水期进行区别分析。这期间地下河 DIN 输出量远远大于枯水期(图 5),说明有更多的三氮输入,其三氮组成也与枯水期很不相同。随着降水的增加,  $\text{NH}_4^+$ -N 质量浓度和占 DIN 比例大大降低,  $\text{NO}_3^-$ -N 却显著升高[图 3(b)],可能因为:第一,旱季存储有高  $\text{NO}_3^-$ -N 的表层岩溶带水在降水驱动下,经深溶隙、深裂隙

进入地下河<sup>[26]</sup>,现场观察到降水后洞穴中裂隙水明显增加也证明了这个假设.同时,降水产生的高 $\text{NO}_3^-$ -N低 $\text{NH}_4^+$ -N的壤中流、表层岩溶带水流经落水洞进入地下河.第二,雨水带入的溶解氧使硝化细菌在有利条件下将地下水一部分 $\text{NH}_4^+$ -N转化为 $\text{NO}_3^-$ -N.其中间产物 $\text{NO}_2^-$ -N的增加就是这一过程的证明[图3(b)、3(e)].

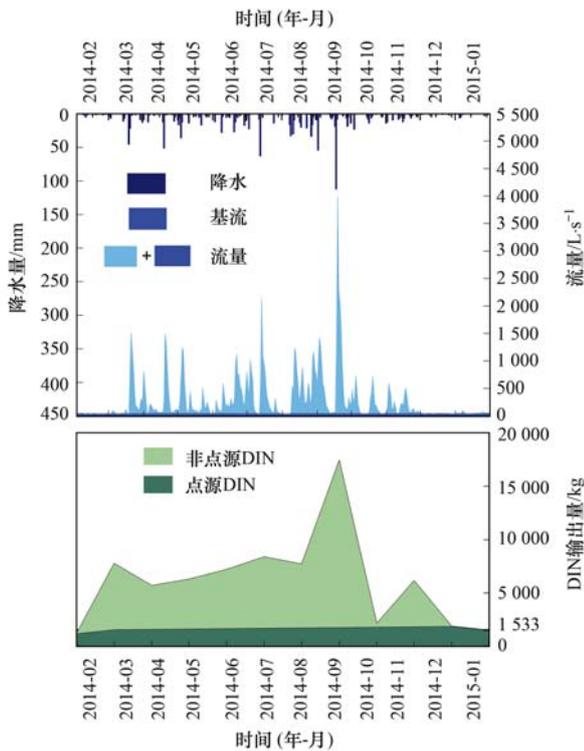


图5 地下河基流、DIN点源输入分割

Fig. 5 Separation of base flow and point source of DIN

9月120 mm的大暴雨后地下河DIN质量浓度迅速上升,出现了大流量下的高DIN值[图3(b)、3(e)],这显然与降水的“稀释效应”不符,说明有大量三氮进入地下河,并以 $\text{NO}_3^-$ -N为主要形式存在.这与Tucker在美国Kentucky岩溶区研究结果一致<sup>[38]</sup>.当月深裂隙水流DIN质量浓度为全年最低的 $7.93 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,体现出降水的“稀释效应”,明显低于地下河的 $9.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,说明高DIN质量浓度不是由表层岩溶带经深裂隙、溶隙下渗产生.现场观察表明,大暴雨后流域内积水现象突出,排水沟逸出、大量露天堆放牲畜粪便被冲走,一些从未被淹没积累大量氮素的地方被淹,形成的表面坡流具有较高质量浓度的DIN,通过落水洞直接补给地下河,造成了地下河的高DIN质量浓度.大量表面坡流引入的新鲜氧气更充分,加剧了硝化作用,出现 $\text{NO}_3^-$ -N质量浓度最高值和 $\text{NH}_4^+$ -N质量浓度最低值[图3

(b)、3(e)].9月大暴雨将地表储存的大量氮素清洗后造成了其后的10月地下河DIN质量浓度和输出量的最低值(图5).

因此,平水期、丰水期三氮来源和输入转化方式有:第一,与旱季时相同的生活、工业废水点源污染通过相对固定的落水洞、岩溶裂隙、溶隙进入地下河;第二,降水使表层岩溶带暂时饱和,高硝氮、低氨氮的表层岩溶带水经深裂隙、深溶隙(扩散流)继续向下运移进入地下河<sup>[25,26]</sup>;第三,降水形成的表面坡流、壤中流、表层岩溶带水流将地表氮素溶解后经落水洞(管道流)进入地下河(图4).可见,该时期地下水三氮来源于点源和非点源污染,并发生强烈硝化作用.

#### 4.3 地下河中点源非点源氮的输入量估算

研究区地下河中DIN主要来源于四方面.一是生活、工业废水的点源污染;二是大气氮沉降;三是农业使用的化肥、农肥和养殖业产生的牲畜粪便;四是土壤有机氮的分解.后三者均以非点源形式进入地下河.降水是非点源污染物的载体和重要驱动力,但点源污染物不因降水的变化而不同,排放量相对稳定,成为枯水季节水质污染的主要来源<sup>[35]</sup>,可根据水文特征由地下河基流推求<sup>[36]</sup>.根据研究区地下河水文特征,用水平线分割法将流量稳定的枯水期1、2、12月流量分割为来自深层地下水补给的基流<sup>[39]</sup>,用公式(5)<sup>[37]</sup>求得地下河稳定的月点源污染输入量.根据公式(6)计算出研究年 $56.05 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$ 的DIN通量中,点源污染、非点源污染分别为 $14.06 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$ 、 $41.99 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$ ,贡献率分别为25.08%、74.92%,丰水期和平水期以非点源污染为主(图5).

$$W_{\text{g月}} = \frac{1}{3000} \sum_{i=1}^3 C_{\text{枯月}} Q_{\text{枯月}} \quad (5)$$

式中, $W_{\text{g月}}$ 为月点污染源输入DIN量(kg), $C_{\text{枯月}}$ 为1、2、12月DIN质量浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), $Q_{\text{枯月}}$ 为1、2、12月地下河流量( $\text{m}^3$ ).

$$W_{\text{T}} = W_{\text{g月}} \times 12 + W_{\text{u}} \quad (6)$$

式中, $W_{\text{T}}$ 为地下河DIN输出量(kg); $W_{\text{u}}$ 为非点源污染物输入DIN量(kg).

## 5 结论

(1)在人类活动影响下,表层岩溶泉和地下河均含有较高质量浓度的氮化合物,但其组成形式有很大差异.表层岩溶泉以 $\text{NO}_3^-$ -N为主要赋存形式,占DIN比均在98.15%以上,并相对稳定;地下河

旱季以 $\text{NH}_4^+$ -N为主要赋存形式, 占 DIN 比 78.85% 以上, 而雨季以 $\text{NO}_3^-$ -N为主。

(2) 表层岩溶泉 DIN 主要来源于农业、养殖业的肥料、人畜粪便等非点源污染。污染物通过氨化作用、植物吸收、硝化作用、吸附作用等一系列物理、化学、生物作用后经裂隙、溶隙, 随扩散流运移并出露地表。地下河水 DIN 随扩散流和管道流运移, 并以管道流为主。其来源和运移方式因季节不同而有所差异。枯水期主要是来源于点源的工业、生活污染物经落水洞、裂隙、溶隙进入; 平水期、丰水期 DIN 来源于点源污染和非点源污染, 并以非点源污染物为主, 包括表层岩溶带饱和后经深裂隙和后续下渗进入地下河(扩散流)和降雨产生的地表径流冲刷污染物、壤中流、表层岩溶带流从落水洞进入地下河(管道流)两种形式。

(3) 全年流域 DIN 经地下河流出 73 365.23 kg, 输出通量为  $56.05 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ , 其中 $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_3^-$ -N 分别占总输出量的 46.03%、52.51%; 点源污染物、非点源污染物的贡献率分别为 25.08%、74.92%。

#### 参考文献:

- [1] 阮晓红, 王超, 朱亮, 等. 氮在饱和土壤层中迁移转化特征研究[J]. 河海大学学报, 1996, **24**(2): 51-55.
- [2] Jansons V, Busmanis P, Dzalbe I, *et al.* Catchment and drainage field nitrogen balances and nitrogen loss in three agriculturally influenced Latvian watersheds [J]. *European Journal of Agronomy*, 2003, **20**(1-2): 173-179.
- [3] Flipo N, Even S, Poulin M, *et al.* Modeling nitrate fluxes at the catchment scale using the integrated tool CAWAQS[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **375**(1-3): 69-79.
- [4] Salazar O, Wesström I, Youssef M A, *et al.* Evaluation of the DRAINMOD-N II model for predicting nitrogen losses in a loamy sand under cultivation in south-east Sweden [J]. *Agricultural Water Management*, 2009, **96**(2): 267-281.
- [5] 吴迪. 红壤丘陵区地下水“三氮”迁移转化数值模拟研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2011.
- [6] 李想. 千烟洲试验区地下水中“三氮”的迁移转化规律及数值模拟研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2011.
- [7] 周美英. 地下水中“三氮”运移的随机模拟研究——以沈阳市为例[D]. 北京: 中国地质大学, 2012.
- [8] Hinkle S R, Tesoriero A J. Nitrogen speciation and trends, and prediction of denitrification extent, in shallow US groundwater [J]. *Journal of Hydrology*, 2013, **509**: 343-353.
- [9] Zhang Q Q, Sun J C, Liu J T, *et al.* Driving mechanism and sources of groundwater nitrate contamination in the rapidly urbanized region of South China [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, **182**: 221-230.
- [10] 刘丽雅, 何江涛, 王俊杰. 浑河傍河区地下水氮污染源贡献研究[J]. 岩土工程技术, 2015, **29**(2): 59-64.
- [11] Aquilina L, Ladouche B, Dörliger N. Water storage and transfer in the epikarst of karstic systems during high flow periods [J]. *Journal of Hydrology*, 2006, **327**(3-4): 472-485.
- [12] Gaouzi F Z J E, Sebilo M, Ribstein P, *et al.* Using  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values to identify sources of nitrate in karstic springs in the Paris basin (France) [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, **35**: 230-243.
- [13] Ford D, Williams P. *Karst hydrogeology and geomorphology* [M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007. 104-208.
- [14] Atkinson T C. Diffuse flow and conduit flow in limestone terrain in the Mendip Hills, Somerset (Great Britain) [J]. *Journal of Hydrology*, 1977, **35**(1-2): 93-110.
- [15] Jacobson R L, Langmuir D. Controls on the quality variations of some carbonate spring waters [J]. *Journal of Hydrology*, 1974, **23**(3-4): 247-265.
- [16] Fretwell B A, Burgess W G, Barker J A, *et al.* Redistribution of contaminants by a fluctuating water table in a micro-porous, double-porosity aquifer: field observations and model simulations [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2005, **78**(1-2): 27-52.
- [17] Mahler B J, Garner B D, Musgrove M, *et al.* Recent (2003-05) water quality of Barton Springs, Austin, Texas, with emphasis on factors affecting variability [R]. Virginia: United States Geological Survey, 2006.
- [18] Morasch B. Occurrence and dynamics of micropollutants in a karst aquifer [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **173**: 133-137.
- [19] Mahler B, Massei N. Anthropogenic contaminants as tracers in an urbanizing karst aquifer [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2007, **91**(1-2): 81-106.
- [20] Vesper D J, Loop C M, White W B. Contaminant transport in karst aquifers [J]. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers*, 2003, **1**(2): 1-11.
- [21] Katz B G. Nitrate contamination in Karst groundwater [A]. In: Culver D, White W (eds.). *Encyclopedia of Caves* (2nd ed.) [M]. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 2004. 415-418.
- [22] Einsiedl F, Radke M, Maloszewski P. Occurrence and transport of pharmaceuticals in a karst groundwater system affected by domestic wastewater treatment plants [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, **117**(1-4): 26-36.
- [23] Magal E, Arbel Y, Caspi S, *et al.* Determination of pollution and recovery time of karst springs, an example from a carbonate aquifer in Israel [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, **145**: 26-36.
- [24] 林明珠. 不同土地覆被下表层岩溶带水文地球化学特征及其碳汇效应研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [25] Mahler B J, Valdes D, Musgrove M, *et al.* Nutrient dynamics as indicators of karst processes; comparison of the Chalk aquifer (Normandy, France) and the Edwards aquifer (Texas, U. S.

- A.) [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2008, **98**(1-2): 36-49.
- [26] 杨平恒, 袁道先, 任幼蓉, 等. 川东平行岭谷区典型岩溶含水系统中  $\text{NO}_3^-$  的存储和运移[J]. *环境科学*, 2012, **33**(9): 3124-3131.
- [27] Xu Z X, Hu B X, Davis H, *et al.* Simulating long term nitrate-N contamination processes in the Woodville Karst Plain using CFPv2 with UMT3D[J]. *Journal of Hydrology*, 2015, **524**: 72-88.
- [28] 蓝家程, 杨平恒, 任坤, 等. 重庆老龙洞地下河流域氮、磷及微生物污染调查研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(4): 1297-1303.
- [29] 谢运球, 玉宏, 裴建国, 等. 桂林寨底地下河农业系统氮流失估算[J]. *农业环境科学学报*, 2015, **34**(10): 1979-1984.
- [30] 许可. 地下水中三氮污染物研究综述与展望[J]. *工程勘察*, 2012, **40**(8): 32-35.
- [31] 杨维, 郭毓, 王晓华, 等. 氮素在包气带与饱水层迁移转化的实验研究[J]. *环境科学研究*, 2008, **21**(3): 69-75.
- [32] 王开然, 郭芳, 姜光辉, 等. 桂林峰林平原区岩溶含水层氮污染空间分布特征[J]. *环境科学研究*, 2013, **26**(3): 281-286.
- [33] 任坤, 杨平恒, 江泽利, 等. 降雨期间岩溶城镇区地下水重金属变化特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2015, **36**(4): 1270-1276.
- [34] 袁道光, 蔡桂鸿. 岩溶环境学[M]. 重庆: 重庆出版社, 1988.
- [35] 李怀恩. 估算非点源污染负荷的平均浓度法及其应用[J]. *环境科学学报*, 2000, **20**(4): 397-400.
- [36] 陈友媛, 惠二青, 金春姬, 等. 非点源污染负荷的水文估算方法[J]. *环境科学研究*, 2003, **16**(1): 10-13.
- [37] 蔡明, 李怀恩, 刘晓军. 非点源污染负荷估算方法研究[J]. *人民黄河*, 2007, **29**(7): 36-37, 39.
- [38] Tucker N L. Nonpoint agricultural pollution in a karst aquifer: lost river groundwater drainage basin, warren county, kentucky [D]. Bowling Green: Western Kentucky University, 1982.
- [39] 徐磊磊, 刘敬林, 金昌杰, 等. 水文过程的基流分割方法研究进展[J]. *应用生态学报*, 2011, **22**(11): 3073-3080.

## CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013 .....	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer .....	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing .....	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing .....	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM <sub>2.5</sub> in Chongqing Urban Areas .....	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles .....	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen .....	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO <sub>2</sub> and δ <sup>13</sup> C(CO <sub>2</sub> ) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China .....	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period .....	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water .....	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing .....	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China .....	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS .....	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island .....	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caofeidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility .....	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan .....	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province .....	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City .....	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China .....	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang .....	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan .....	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City .....	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments .....	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing .....	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China .....	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea natallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay .....	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu .....	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae .....	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus .....	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water .....	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process .....	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> Nanoparticles Functionalized with Hydrated Aluminum Oxide .....	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing .....	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants .....	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine .....	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor .....	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-lin, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron .....	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter .....	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source .....	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System .....	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppe .....	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin .....	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution .....	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots .....	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors .....	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains .....	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis .....	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock .....	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic .....	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles .....	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources; Method Proposed and Case Demonstration .....	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

# 《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)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 15, 2016

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