

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

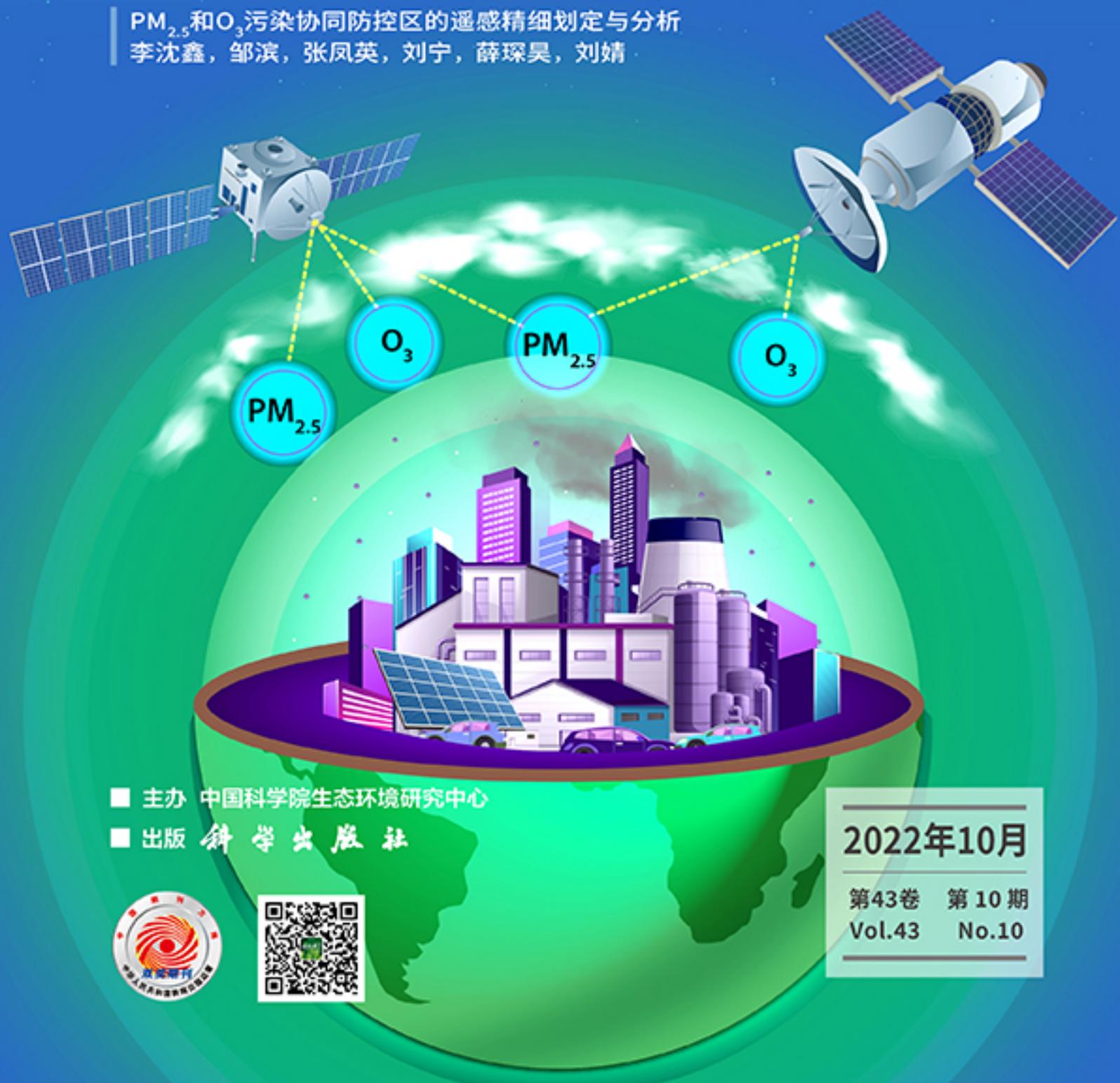
# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

PM<sub>2.5</sub>和O<sub>3</sub>污染协同防控区的遥感精细划定与分析  
李沈鑫, 邹滨, 张凤英, 刘宁, 薛琛昊, 刘婧



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年10月

第43卷 第10期  
Vol.43 No.10

目次

PM<sub>2.5</sub>和O<sub>3</sub>污染协同防控区的遥感精细划定与分析 ..... 李沈鑫, 邹滨, 张凤英, 刘宁, 薛琛昊, 刘婧(4293)

广州市冬季一次典型臭氧污染过程分析 ..... 裴成磊, 谢雨彤, 陈希, 张涛, 邱晓暖, 王瑜, 王在华, 李梅(4305)

佛山臭氧浓度预报方程的建立与应用 ..... 陈辰, 洪莹莹, 谭浩波, 司徒淑婷, 程银琳, 步巧利, 吴蒙, 潘巧英(4316)

乌海市高分辨率大气污染源排放清单构建及其在臭氧污染成因探究中的应用 ..... 张瑞欣, 楚波, 尚春林, 曹喜萍, 李光耀, 朱玉凡, 刘晓, 夏佳琦, 陈强(4327)

结合在线监测和自动识别系统分析东海沿岸船舶排放特征 ..... 邱浩, 刘丹彤, 吴杨周, 李思远, 丁朔, 胡康, 张家乐, 陈梅汀(4338)

机动车制动磨损颗粒物及挥发性有机物的组分特征 ..... 门正宇, 刘笃优, 郭全有, 张静, 彭剑飞, 吴琳, 毛洪钧(4348)

笼养鸡舍冬季挥发性有机物排放特征 ..... 曹甜甜, 郑云昊, 张羽, 王悦, 丛群欣, 王源昊, 董红敏(4357)

上海市生活垃圾房气溶胶中可培养细菌污染状况及种群特征 ..... 卢冰洁, 张翔, 王川, 邱俊, 李丹(4367)

浙江省2008~2018年人为源氨排放清单及分布特征 ..... 方利江, 杨一群, 叶观琼(4380)

“双碳”目标下钢铁行业控煤降碳路线图 ..... 薛英岚, 张静, 刘宇, 陈瑜, 孙健, 蒋洪强, 张伟, 曹东(4392)

空间关联网络结构特征的减排效应:基于城市群视角 ..... 郑航, 叶阿忠(4401)

中国对外直接投资的减污降碳效应及其实现机制 ..... 白梓函, 吕连宏, 赵明轩, 张楠, 罗宏(4408)

近年全国地表水水质变化特征 ..... 嵇晓燕, 侯欢欢, 王姗姗, 杨凯(4419)

湟水河流域地表水体微塑料分布、风险及影响因素 ..... 范梦苑, 黄懿梅, 张海鑫, 李好好, 黄倩(4430)

汾河流域地表水水化学同位素特征及其影响因素 ..... 赵春红, 申豪勇, 王志恒, 梁永平, 赵一, 谢浩, 唐春雷(4440)

城镇化进程中珠江三角洲高锰地下水赋存特征及成因 ..... 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 李海军(4449)

喀什噶尔河下游平原区地下水咸化特征及成因分析 ..... 鲁涵, 曾妍妍, 周金龙, 孙英(4459)

重庆市老龙洞地下河流域硝酸盐来源和生物地球化学过程的识别 ..... 王雨吻, 杨平恒, 张洁茹(4470)

蓝藻水华过程中优势种群演替模式、效应及驱动因子分析 ..... 欧阳添, 赵璐, 纪璐璐, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李佳欣, 李玉鑫, 施军琼, 吴忠兴(4480)

珠海市磨刀门水道输水水源水库群浮游植物群落特征及其环境驱动因子 ..... 张茉莉, 王思瑞, 昌盛, 王山军, 金德才, 樊月婷, 张坤锋, 谢琼, 付青(4489)

营养物质对铜绿微囊藻生长和藻际细菌的影响 ..... 吕萍, 李慧莉, 徐勇, 郑效旭, 黄振华, 王聪, 徐圣君, 庄绪亮(4502)

老化作用对微塑料吸附四环素的影响及其机制 ..... 王林, 王姝歆, 曾祥英, 何杨, 黄雯, 郑世界, 张建强(4511)

沉积物和土壤中胶体对氯霉素吸附行为的影响 ..... 晏彩霞, 罗燕清, 聂明华, 周旋, 丁明军(4522)

历史抗生素胁迫改变磺胺甲噁唑和甲氧苄啶对活性污泥的影响:ARGs及其潜在宿主 ..... 张忠兴, 樊晓燕, 李星, 高玉玺, 赵君如(4536)

阳朔典型铅锌矿区流域土壤重金属空间分布特征及来源解析 ..... 陈盟, 潘泳兴, 黄奕翔, 王樞潼, 张睿东(4545)

白洋淀及周边土壤重金属的分布特征及生态风险评估 ..... 郑飞, 郭欣, 汤名扬, 朱冬, 董四君, 康乐, 陈兵(4556)

基于地理探测器的镇域尺度土壤重金属含量空间分异及其影响因素分析 ..... 龚仓, 王亮, 王顺祥, 张志翔, 董航, 刘玖芬, 王德伟, 严步青, 陈映(4566)

燃煤电厂重金属排放与周边土壤中重金属污染特征及健康风险 ..... 车凯, 陈崇明, 郑庆宇, 范辉, 魏明磊, 罗蓬, 郁金星(4578)

海南岛半干旱区农用地土壤重金属富集因素、健康风险及来源识别 ..... 杨剑洲, 龚晶晶, 王振亮, 高健翁, 杨建坤, 胡树起, 唐世新(4590)

九龙江口红树林表层沉积物重金属赋存形态及污染评价 ..... 张华兰, 于瑞莲, 万瑞安, 胡恭任, 黄华斌, 吴雅清(4601)

我国茶叶主产区有机肥重金属含量现状 ..... 伊晓云, 方丽, 杨向德, 马立锋, 刘美雅, 张群峰, 倪康, 石元值(4613)

甘肃省农业土壤邻苯二甲酸酯累积特征及来源分析 ..... 陈王玉, 张光全, 张杨, 李明凯, 郝佳欣, 熊有才, 李崇霄, 曹靖(4622)

三峡库区澎溪河不同高程消落带土壤磷形态及磷酸酶活性分布特征 ..... 高艺伦, 方芳, 唐子超, 张蕊, 蒋艳雪, 郭劲松(4630)

塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳组分特征及其与理化因子的相关性 ..... 李昕竹, 贡璐, 唐军虎, 罗艳, 丁肇龙, 朱海强, 张涵, 李蕊希(4639)

黄土丘陵区柠条人工林不同深度土壤呼吸速率对土壤湿度的响应 ..... 孙亚荣, 王亚娟, 赵敏, 薛文艳, 梁思琦, 刘乐, 刘超, 陈云明(4648)

基于Meta-analysis的生物炭对土壤硝态氮淋失和磷酸盐固持影响 ..... 姜志翔, 崔爽, 张鑫, 郝敏, 孙德茂(4658)

低分子有机酸强化植物修复重金属污染土壤的作用与机制 ..... 方治国, 谢俊婷, 杨青, 卢焯桢, 黄海, 朱芸娟, 尹思敏, 吴鑫涛, 都韶婷(4669)

无机钝化剂对镉污染酸性水稻土的修复效果及其机制 ..... 张剑, 孔繁艺, 卢升高(4679)

改良铅锌矿渣对栎树幼苗铅锌富集与耐性机制 ..... 谢天志, 陈永华, 苏荣葵, 刘慧, 姚海松(4687)

CaO<sub>2</sub>/FA复合材料富集磷效能及其回收物对土壤改良作用 ..... 岳薇, 李大鹏, 吴玲予, 王璐, 汤尧禹, 朱企, 黄勇(4697)

早稻秸秆还田和减钾对晚稻产量和土壤肥力的影响 ..... 黄巧义, 黄建凤, 黄旭, 吴永沛, 李苹, 付弘婷, 唐拴虎, 刘一峰, 徐培智(4706)

秸秆连续还田配施化肥对稻-油轮作土壤碳库及作物产量的影响 ..... 蔡影, 付思伟, 张博睿, 胡宏祥, 刘文雯, 俞金涛, 贾临东, 刘运峰(4716)

化肥减量配施秸秆对双季稻田固氮微生物群落的影响 ..... 陈凯鹏, 韦菊娟, 陈丹, 王聪, 沈健林, 李勇, 吴金水(4725)

化肥减量与有机物料添加对华北潮土微生物氮循环功能基因丰度和氮转化遗传潜力的影响 ..... 李胜君, 胡荷, 李刚, 王蕊, 赵建宁, 张贵龙, 修伟明(4735)

长期覆膜条件下农田土壤微生物群落的响应特征 ..... 胡志娥, 肖谋良, 丁济娜, 季剑虹, 陈剑平, 葛体达, 鲁顺保(4745)

长期秸秆还田对潮土真菌群落、酶活性和小麦产量的影响 ..... 马垒, 李燕, 魏建林, 李子双, 周晓琳, 郑福丽, 吴小宾, 王利, 刘兆辉, 谭德水(4755)

土壤改良剂对再生水滴灌根际土壤菌群多样性及病原菌和抗生素抗性基因丰度的影响 ..... 崔丙健, 崔二革, 刘春成, 胡超, 樊向阳, 李中阳, 高峰(4765)

氮素对苜蓿植物修复垃圾堆场镉-多环芳烃复合污染土壤及土壤细菌群落结构的影响 ..... 李怡佳, 马俊伟, 李玉倩, 肖琛, 沈心怡, 牛云, 陈家军(4779)

抗生素降解剂对猪粪堆肥腐熟和细菌群落演替的影响 ..... 李玮琳, 张昕, 马军伟, 孙万春, 成琪璐, 林辉(4789)

《环境科学》征订启事(4337) 《环境科学》征稿简则(4407) 信息(4521, 4705, 4800)

# 重庆市老龙洞地下河流域硝酸盐来源和生物地球化学过程的识别

王雨阳<sup>1</sup>, 杨平恒<sup>1,2\*</sup>, 张洁茹<sup>1</sup>

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆金佛山喀斯特生态系统国家野外科学观测研究站, 自然资源部重庆金佛山岩溶生态环境野外科学观测研究站, 重庆 400715; 2. 联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 自然资源部岩溶生态系统与石漠化治理重点实验室, 桂林 541004)

**摘要:** 为明确城市地区岩溶地下水系统硝酸盐污染来源和生物地球化学过程, 于2019年7月至2020年10月期间, 采集了重庆市老龙洞地下河流域内的污水、井水和地下水, 测定其水化学和硝酸盐氮氧双同位素值( $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ )。结果表明: ① 污水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  分别介于  $-3.3\text{‰}$  ~  $14.6\text{‰}$  和  $-5.2\text{‰}$  ~  $20.6\text{‰}$  之间, 说明污水中的硝酸盐主要来源于生活污水排放及化肥渗漏; 井水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  分别介于  $3.1\text{‰}$  ~  $12.6\text{‰}$  和  $2.9\text{‰}$  ~  $8.9\text{‰}$  之间, 说明井水中的硝酸盐主要来自于粪肥及土壤有机氮矿化分解; 地下水中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  分别介于  $5.6\text{‰}$  ~  $28.6\text{‰}$  和  $-2.0\text{‰}$  ~  $15.7\text{‰}$  之间, 说明市政污水以及农田中施用的粪肥是地下水中主要的硝酸盐来源。② 基于 MixSIAR 模型计算得出, 粪肥污水是地下水中硝酸盐的主要贡献源, 贡献占比为 89.1%, 土壤有机氮、化肥和大气降水贡献率分别为 4.4%、3.4% 和 3.1%。③ 流域内的 COD: $\rho(\text{NO}_3^-)$  由低到高依次为: 井水(0.14 ~ 5.15)、地下水(0.50 ~ 9.36) 和污水(4.08 ~ 89.50)。仅有 50% 井水样品的 COD: $\rho(\text{NO}_3^-)$  略高于反硝化发生的化学计量比最低限(0.65), 说明 COD 可能不足以支撑井水中发生反硝化, 井水中的硝酸盐氮氧双同位素未发生明显富集, 验证了井水中未发生反硝化作用; 90% 地下水样品的 COD: $\rho(\text{NO}_3^-)$  高于 0.65, 硝酸盐氮氧双同位素同步富集,  $\delta^{15}\text{N}:\delta^{18}\text{O}$  为 1.8, 介于反硝化发生时的 1.3 ~ 2.1, 说明地下水在流动过程中发生了反硝化作用; 所有污水样品的 COD: $\rho(\text{NO}_3^-)$  远高于 0.65, 其中 25% 污水样品的 COD: $\rho(\text{NO}_3^-)$  高于发生异化还原为铵(DNRA)的优势化学计量比(29.34),  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\rho(\text{NH}_4^+):\rho(\text{NO}_3^-)$  同步升高, 表明污水中可能发生了 DNRA。

**关键词:** 岩溶地下水; 硝酸盐; 生物地球化学过程; 氮氧同位素; 城市地区

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)10-4470-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202112316

## Sources and Biogeochemical Processes of Nitrate in the Laolongdong Karst Underground River Basin, Chongqing

WANG Yu-yang<sup>1</sup>, YANG Ping-heng<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Jie-ru<sup>1</sup>

(1. Field Scientific Observation & Research Base of Karst Eco-environments at Nanchuan in Chongqing, Ministry of Natural Resources, Chongqing Jinpo Mountain Karst Ecosystem National Observation and Research Station, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Key Laboratory of Karst Ecosystem and Treatment of Rocky Desertification, Ministry of Natural Resources, IRCK by UNESCO, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Samples of sewage, well water, and underground river water of the urbanized Laolongdong karst underground river basin in Chongqing, China were collected during July 2019 and October 2020 and measured to determine the nitrate origin and biogeochemical processes based on geochemistry and dual nitrate isotope ( $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ) data. The results showed that: ① the isotopic nitrate compositions of sewage ranged from  $-3.3\text{‰}$  to  $14.6\text{‰}$  for  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  and from  $-5.2\text{‰}$  to  $20.6\text{‰}$  for  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ , which indicated that nitrate originated from manure and sewage, fertilizer, and soil organic nitrogen. The  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  of well water varied from  $3.1\text{‰}$  to  $12.6\text{‰}$  and  $2.9\text{‰}$  to  $8.9\text{‰}$ , respectively, suggesting nitrate was mainly from soil organic nitrogen and manure and sewage. For the underground river water, the  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  ranged from  $5.6\text{‰}$  to  $28.6\text{‰}$  and from  $-2.0\text{‰}$  to  $15.7\text{‰}$ , respectively, suggesting that municipal sewage and manure were the dominate nitrate sources. ② Based on the MixSIAR model, manure and sewage were the primary nitrate source of the underground river water, accounting for 89.1% of the total contribution, whereas the contributions of soil organic nitrogen, fertilizer, and atmospheric precipitation were 4.4%, 3.4%, and 3.1%, respectively. ③ In the basin, the concentration ratios of COD: $\rho(\text{NO}_3^-)$  from low to high were as follows: well water (0.14-5.15), underground river water (0.50-9.36), and sewage (4.08-89.50). Only 50% of well water samples with COD: $\rho(\text{NO}_3^-)$  were slightly higher than 0.65, which is the minimum stoichiometric ratio for denitrification occurrence. This indicated that there were insufficient COD concentrations to support that denitrification occurred in the well water. This was further verified by no significant enrichment of nitrogen and oxygen isotopes. As much as 90% of underground river water samples had a COD: $\rho(\text{NO}_3^-)$  higher than 0.65, and the dual nitrate isotopes were simultaneously enriched with a  $\delta^{15}\text{N}:\delta^{18}\text{O}$  of 1.8, which is within the ratios ranging from 1.3 to 2.1, indicating that denitrification occurred. The COD: $\rho(\text{NO}_3^-)$  for all wastewater samples was much higher than 0.65, of which 25% were higher than the stoichiometric ratio (29.34) for the occurrence of dissimilation reduction nitrate to ammonium (DNRA). The  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  and  $\rho(\text{NH}_4^+):\rho(\text{NO}_3^-)$  of sewage increased simultaneously, indicating that DNRA may have occurred in the sewage.

**Key words:** karst groundwater; nitrate; biogeochemical process; nitrogen and oxygen isotopes; urban area

收稿日期: 2021-12-31; 修订日期: 2022-02-12

基金项目: 自然资源部岩溶生态系统与石漠化治理重点实验室开放基金专项(KDL202102)

作者简介: 王雨阳(1998~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶水文与水资源, E-mail: wyuyang\_off@163.com

\* 通信作者, E-mail: pinghengyang@126.com

硝酸盐是地下水中最普遍的污染物之一<sup>[1,2]</sup>, 过量的硝酸盐可能会造成水体富营养化<sup>[3,4]</sup>, 威胁水生生物的生存. 此外, 长期饮用含有高浓度硝酸盐的地下水, 会增加婴儿高铁血红蛋白血症和成人胃癌等疾病的发病率, 危害人体健康<sup>[5,6]</sup>. 岩溶地下水是全球将近 16.5% 人口的饮用水源<sup>[7]</sup>, 仅中国西南部就有将近一亿人主要或完全依赖岩溶地下水生活<sup>[8]</sup>. 然而, 与非岩溶区相比, 岩溶区水文地质结构具有高度脆弱性, 主要表现为硝酸盐等污染物极易通过地表裂隙或落水洞直接输入含水层, 并且, 岩溶区地下高度发育孔隙和管道系统, 硝酸盐随地下水快速流动, 迅速扩散, 几乎没有充足的时间被过滤或吸附<sup>[8,9]</sup>. 因此, 岩溶区地下水硝酸盐的防治工作显得尤为重要.

目前, 针对地下水硝酸盐污染的防治主要有两个方向, 一是源头防控, 精准识别污染源, 减少硝酸盐输入; 二是流域治理, 明确硝酸盐的生物地球化学过程, 构建有利的水生生态环境, 刺激硝酸盐实现自然衰减(如反硝化作用). 地下水中硝酸盐输入的途径分为直接输入和硝化作用输入, 前者包括大气降水、化肥、土壤有机氮和粪肥污水中的硝酸盐直接输入含水层, 后者主要是指大气降水或化肥中的  $\text{NH}_4^+$  进入地下水后, 被硝化细菌利用水及大气中的  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{NO}_3^-$ <sup>[10]</sup>. 进入地下水中的硝酸盐并不是稳定不变的, 而是会通过多种生物地球化学过程完成形态的转化, 进而改变水中硝酸盐的含量和氮氧双同位素的组成. 在厌氧环境中, 硝酸盐通过反硝化作用被转化为气态氮( $\text{N}_2\text{O}$ 或 $\text{N}_2$ )而逸出水体, 从而实现水中硝酸盐的自然降解<sup>[2]</sup>, 或通过异化还原为铵(DNRA)生成  $\text{NH}_4^+$ , 继续参与氮循环<sup>[11]</sup>. 具有“指纹”特征的硝酸盐氮氧双同位素( $^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ )技术的应用, 不仅使有效识别硝酸盐的原始来源成为可能, 还可以根据同位素分馏程度反演生物地球化学过程<sup>[12~14]</sup>. 在此基础上, MixSIAR 模型可以计算各种潜在硝酸盐源的具体贡献比例<sup>[15]</sup>, 为定量确定地下水硝酸盐污染源提供有力的工具支撑.

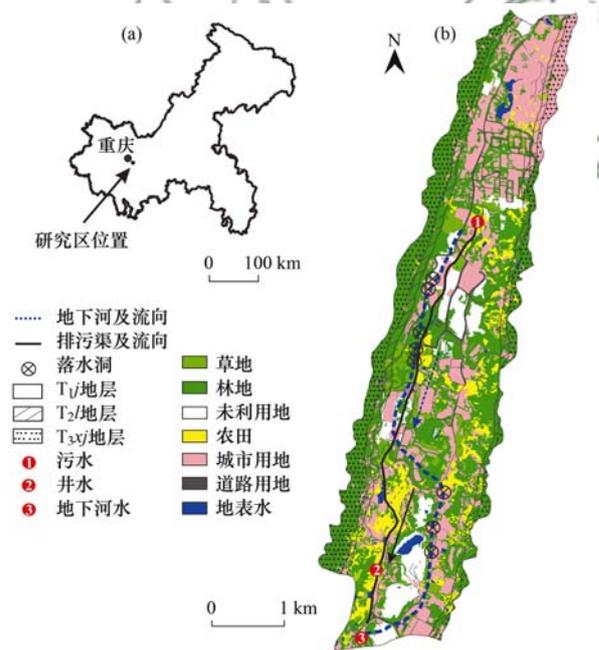
伴随着人类活动的频繁增加, 地下水中的硝酸盐来源呈现出复合性和时空变异性, 这种情况在城市地区更为明显<sup>[16]</sup>. 农业活动<sup>[17~19]</sup>和市政污水排放<sup>[20~22]</sup>等潜在硝酸盐来源可能同时存在于城市地区<sup>[23~25]</sup>. 叠加输入的各种人为污染物可能改变水环境, 影响氮循环<sup>[16]</sup>, 从而使示踪硝酸盐污染源及识别转化过程更为困难. 老龙洞地下河流域是中国西南部受城市活动影响的典型地下河流域, 地下河正面临着成为“城市下水道”的威胁<sup>[2,26]</sup>, 该流域硝酸盐污染治理工作迫在眉睫. 因此, 本文以老龙洞地下

河流域为例, 基于水化学数据和硝酸盐氮氧双同位素值( $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ )识别流域硝酸盐的来源, 定量计算硝酸盐的各类贡献源比例, 反演硝酸盐的生物地球化学过程, 以期在城市岩溶地下水流域的硝酸盐风险管控提供科学支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

老龙洞地下河流域位于重庆南岸区, 其地理坐标为  $106^\circ 34' 44'' \sim 106^\circ 36' 48'' \text{E}$ ,  $29^\circ 28' 35'' \sim 29^\circ 33' 13'' \text{N}$ , 流域面积约  $17.2 \text{ km}^2$  (图 1). 该流域处于亚热带季风性湿润气候, 年均温  $17^\circ\text{C}$ , 年平均降水量约  $1\ 200 \sim 1\ 400 \text{ mm}$ <sup>[21]</sup>. 全年气候湿润, 多云雾天气, 日照短, 雨量充沛, 但降水分布不均, 主要集中在 4~10 月, 其中 7 月和 8 月受副热带高压控制降水量偏少<sup>[26]</sup>. 流域内土壤多为典型地带性黄壤, 次生植被主要为亚热带常绿阔叶林<sup>[27]</sup>.



研究区位置及土地利用类型均根据文献[26]修改

图 1 研究区位置和采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of the study area and sampling sites

老龙洞地下河流域是一个典型的岩溶槽谷, 其背斜轴部发育下三叠统嘉陵江组( $T_{1j}$ )碳酸盐岩地层, 主要由层状的灰岩、块状的白云岩组成, 背斜两翼发育中三叠统雷口坡组( $T_{2l}$ )白云岩和上三叠统须家河组( $T_{3xj}$ )砂岩夹煤层(图 1). 背斜轴部的碳酸盐岩被溶蚀后, 两侧的页岩构成相对隔水层, 共同组成地下含水介质, 同时在地表形成串珠状分布的落水洞, 降水经落水洞迅速汇入地下, 形成了一条东北西南走向的地下河, 该地下河长度约  $7 \text{ km}$ , 主要排泄口的常流量约为  $65 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>[25]</sup>.

老龙洞地下河流域上覆土地利用类型以建设用地、农业用地、林草地和水体为主,分别占流域土地总面积的 31.2%、53.7%、14.9% 和 0.2%,其中建设用地主要分布于流域上游,流域中下游为农业用地<sup>[26]</sup>. 流域内常住人口约有 6 万人,人口分布密集,主要集中在流域上游的城市<sup>[2]</sup>,城市居民日常产生的生活市政污水经地下市政排污管道汇集后排入露天排污渠,该排污渠呈东北-西南走向,与地下河走向几乎一致,并纵贯全流域,此外,露天排污渠沿线零散分布居民点,附近居民习惯将生活污水直接排入排污渠中. 值得注意的是,该露天排污渠年久失修存在多处泄漏,并且存在排污渠污水未经处理直接流入落水洞的情况,经踪实验证明这些落水洞与地下河存在较好的水力联系,说明露天排污渠是该流域地下河水污染的重要来源之一<sup>[28]</sup>. 在流域中下游的农田中,牲畜粪便常被用于露天堆肥. 在降水驱动下,牲畜粪水沿土壤孔隙及裂隙渗入含水层,也可能是该流域的潜在污染源.

## 1.2 样品采集及测试

根据老龙洞地下河流域土地利用情况和补给-排泄关系,选取了污水、井水和地下水这 3 个采样点,其中,污水(106°36'2.51"E, 29°31'47.72"N)采集于流域上游露天排污渠的入口,可代表流域内市政污水的水质情况;井水(106°35'5.61"E, 29°28'56.28"N)采集于流域中下游农地旁的一口浅井,井深约 1.3m,该井主要为农地土壤水汇集而成,浅井附近的农地中主要施用粪肥,因此,井水可代表流域内的农业活动影响下的水质情况,地下水(106°34'57.76"E, 29°28'35.37"N)采集于全流域的主要排泄口,可代表流域地下河水的总体水质(图 1). 在 2019 年 7 月至 2020 年 10 月期间,每月按时采集污水、井水和地下水样品各一组(2020 年 2~5 月受新冠疫情影响未进行采样),每组均包括 3 件样品,分别为:① 350 mL 水样用于测试主要阴离子( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$ )、 $\text{NH}_4^+$  和化学需氧量(COD);② 50 mL 水样于现场加入 3~5 滴 1:1  $\text{HNO}_3$ ,使水样酸化至  $\text{pH} < 2$ ,用于测试主要阳离子( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$ );③ 50 mL 水样用于测试  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ . 以上样品均使用洁净聚乙烯瓶进行采集,并使用 0.22  $\mu\text{m}$  孔径的混合纤维素膜进行过滤.

pH 和溶解氧(DO)均使用 Multi3630 便携式多参数水质分析仪(WTW, Germany)进行原位测定,测量精度分别为 0.01 和 0.01  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  浓度使用硬度、碱度试剂盒(Merck, Germany),采用原位滴定法测定,测量精度分别为 2  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和 0.1

$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  浓度使用离子色谱仪(AQUION, Thermo Fisher Scientific, USA)进行测试,精确度均为 0.01  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  浓度使用等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PerkinElmer Optima 2100, USA),测量精度为 0.01  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .  $\text{NH}_4^+$  浓度使用分光光度计(DR2800, Hach, USA),精确度为 0.01  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . COD 浓度使用智能消解仪(DBR200, Hach, USA)和可见光分光光度计(DR3900, Hach, USA)进行测试,测量精度为 1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 主要离子、 $\text{NH}_4^+$  和 COD 浓度的测试均在中国重庆西南大学地球化学和同位素实验室完成.  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$  是基于反硝化测定法,使用痕量气体同位素质谱联用仪(Isoprime, UK)进行测量的,测量结果的相对标准偏差分别  $\leq 0.39\%$  和  $\leq 0.21\%$ .  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$  测定在中国农业科学院农业环境稳定同位素实验室完成.

为了扩大研究区基本水化学和硝酸盐氮氧双同位素数据量,本文引用了 Zhang 等<sup>[26]</sup>报道中 2014 年 4 月至 2015 年 3 月期间井水和地下水的水化学、 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ .

## 1.3 数据分析

### 1.3.1 数据处理

应用 GW-chart 软件计算总溶解固体浓度(TDS);使用 AquaChem v. 5.1 软件绘制 Piper 三线图;其它图件均采用 Origin 2017 软件进行绘制.

### 1.3.2 同位素富集因子

富集因子( $\epsilon$ )用于描述封闭系统中剩余反应物中同位素组成的演化,即同位素的分馏程度,其具体公式表示为<sup>[29]</sup>:

$$\delta R = \delta I + \epsilon \ln(\text{NO}_3^-) \quad (1)$$

式中,  $\delta R$  为某一时刻测得的同位素值;  $\delta I$  为原始的同位素值;  $\epsilon$  为富集因子;  $\ln(\text{NO}_3^-)$  表示某一时刻硝酸盐浓度的对数值.

### 1.3.3 MixSIAR 模型

MixSIAR 模型可以基于不同来源的硝酸盐所具有的独特同位素值和同位素分馏系数,估算地下河水中潜在硝酸盐来源贡献比例<sup>[30]</sup>,该模型不仅融合了 MixSIR 和 SIAR 模型的优势,且在计算过程中增加了误差结构和收敛诊断,可以显著提高每种源对混合物贡献比例的计算准确性<sup>[15]</sup>. 结合老龙洞地下河流域的实地考察情况,假设了 4 种潜在硝酸盐来源,分别为大气降水、土壤有机氮、化肥和粪肥污水,为避免生物地球化学过程中同位素分馏对计算结果的影响,在设置分馏系数时,输入计算出的  $\epsilon^{15}\text{N}$  和  $\epsilon^{18}\text{O}$ .

2 结果与分析

研究区 3 个采样点的水化学和硝酸盐氮氧双同位素值统计结果列于表 1。

2.1 水化学特征

污水、井水和地下河水 pH 分别为 6.97 ~ 7.66 (均值为 7.48 ± 0.21)、7.05 ~ 7.60 (均值为 7.21 ±

0.15) 和 6.96 ~ 7.54 (均值为 7.12 ± 0.16), 总体上, 三者均为中性至弱碱性水. 污水、井水和地下河水的 DO (mg·L<sup>-1</sup>) 分别为 0.58 ~ 5.52 (均值为 2.47 ± 1.50)、0.38 ~ 4.47 (均值为 1.86 ± 1.39) 和 0.01 ~ 4.82 (均值为 2.47 ± 1.23), 总体上, 三者均属于厌氧和微厌氧环境(表 1).

地下河水中的 ρ(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (mg·L<sup>-1</sup>) 为 3 个采样

表 1 研究区水化学和硝酸盐氮氧双同位素值统计<sup>1)</sup>

Table 1 Summary of measured hydrochemistry and dual nitrate isotope data in the study area

采样点	统计值	pH	DO	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	TDS	COD	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	δ <sup>15</sup> N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	δ <sup>18</sup> O-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
污水	最小值	6.97	0.58	33.1	29.6	13.3	80	11.4	256.2	11.5	561.93	28	1.57	1.1	-3.3	-5.2
	最大值	7.66	5.52	91.9	65.1	51.0	108	19.6	463.6	26.2	805.44	346	60.00	15.4	14.6	20.6
	平均值	7.48	2.47	70.5	46.3	38.9	93	15.7	374.1	17.2	676.73	128	14.19	4.9	6.6	5.5
	标准差	0.21	1.50	14.8	9.9	11.4	8	2.8	64.3	4.9	75.95	122	17.15	4.1	5.6	7.5
井水	最小值	7.05	0.38	30.4	4.8	2.2	84	13.4	305.0	1.8	491.08	1	—	3.1	3.1	2.9
	最大值	7.60	4.47	50.1	9.2	17.6	124	27.6	384.3	3.9	598.11	24	0.71	35.2	12.6	8.9
	平均值	7.21	1.86	40.1	6.4	11.2	101	22.0	342.1	2.8	540.58	10	0.08	15.7	8.9	5.3
	标准差	0.15	1.39	5.3	1.1	5.4	8	3.4	18.8	0.7	29.42	8	0.15	9.1	2.4	1.9
地下河水	最小值	6.96	0.01	81.1	17.3	11.9	94	10.7	219.6	11.7	513.19	2	0.17	3.3	5.6	-2.0
	最大值	7.54	4.82	187.4	40.9	64.3	136	20.4	420.9	20.2	799.09	42	20.00	36.4	28.6	15.7
	平均值	7.12	2.47	128.3	28.8	35.5	120	16.1	296.0	13.7	658.98	23	5.48	12.8	17.3	7.8
	标准差	0.16	1.23	23.4	5.4	12.3	12	3.1	48.8	2.1	72.21	13	6.31	10.0	6.9	4.7

1) pH 无量纲; DO、TDS、COD 和主要阴阳离子单位均为 mg·L<sup>-1</sup>; δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 单位为 ‰; “—” 表示未检出

点最高, 为 81.1 ~ 187.4 (均值为 128.3 ± 23.4), 污水次之, 为 33.1 ~ 91.9 (均值为 70.5 ± 14.8), 井水的 ρ(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 最低, 为 30.4 ~ 50.1 (均值为 40.1 ± 5.3), 说明地下河水中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 除上覆城镇的市政污水泄漏以外, 可能还存在其他来源. 流域地层中夹有薄煤层<sup>[27]</sup>, 煤层中的含硫化合物可被氧化为硫酸盐, 为地下河水提供了充足的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 来源.

污水、井水和地下河水的 ρ(Na<sup>+</sup>) (mg·L<sup>-1</sup>) 分别为 29.6 ~ 65.1 (均值为 46.3 ± 9.9)、4.8 ~ 9.2 (均值为 6.4 ± 1.1) 和 17.3 ~ 40.9 (均值为 28.8 ± 5.4). 天然地下水中的 Na<sup>+</sup> 主要来自硅酸盐岩溶解, 但本研究区地层中主要分布碳酸盐岩, 基本没有分布硅酸盐岩(图 1). 市政污水中含有人类和牲畜粪便, 粪便中盐分使市政污水富含 Na<sup>+</sup><sup>[31]</sup>, 地下河水中的较高浓度的 Na<sup>+</sup> 可能受市政污水中的粪水影响.

污水、井水和地下河水的 ρ(Cl<sup>-</sup>) (mg·L<sup>-1</sup>) 分别为 13.3 ~ 51.0 (均值为 38.9 ± 11.4)、2.2 ~ 17.6 (均值为 11.2 ± 5.4) 和 11.9 ~ 64.3 (均值为 35.5 ± 12.3). Cl<sup>-</sup> 的化学性质稳定, 自然条件下由海洋水汽输送进入地下河水, 重庆位于内陆地区, 距海较远, 海洋水汽的贡献相对较小, 因此, 地下河水中的

Cl<sup>-</sup> 可能来自氯化钾肥料或上覆城市产生的人畜粪水<sup>[32]</sup>.

Piper 图展示了研究区 3 个采样点的水化学类型及各类溶解态离子含量的占比(图 2)<sup>[33]</sup>. 污水和

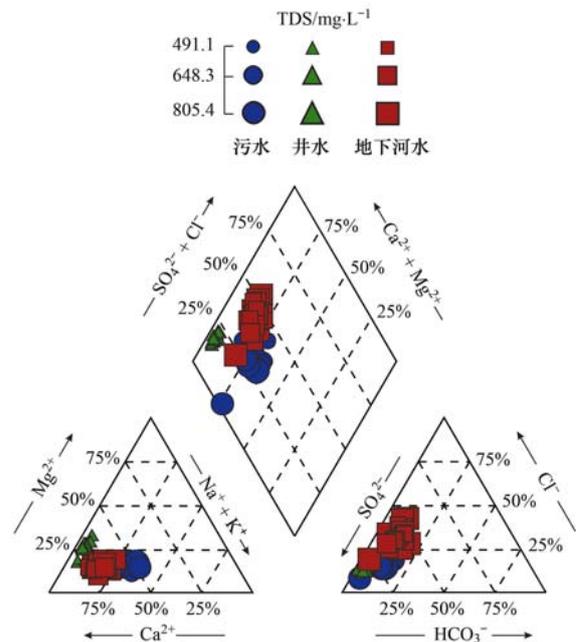


图 2 研究区水化学 Piper 图

Fig. 2 Piper plot of the study area

地下河水的水化学类型均主要为  $\text{Ca-HCO}_3 \cdot \text{SO}_4$  型并具有较高的 TDS, 井水的水化学类型为  $\text{Ca} \cdot \text{Mg-HCO}_3$  型且 TDS 较低. 3 个采样点的主要阴阳离子都为  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$ , 符合岩溶区水岩相互作用的水化学特征. 相较于井水而言, 污水和地下河水中较高的 TDS, 主要是由于其中含有较高比例的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ .

流域内的 COD ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 按降序排列依次为: 污水 ( $28 \sim 346$ , 均值为  $128 \pm 122$ ) > 地下河水 ( $2 \sim 42$ , 均值为  $23 \pm 13$ ) > 井水 ( $1 \sim 24$ , 均值为  $10 \pm 8$ ). COD 的高低主要反映了水中有机物的量, 一般来源于土壤腐殖质或人类生活污水. 在本研究区, 林地中采集的 60 cm 深度土壤水的 COD 平均值为  $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $n=5$ , 未发表), 说明井水受人类生活污水输入较少, 因此有机质浓度略偏低, 而地下河水中偏高的有机质主要来源于污水.

$\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  是水中无机氮的主要存在形态. 污水中的  $\rho(\text{NH}_4^+)$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 最高, 为  $1.57 \sim 60.00$  (均值为  $14.19 \pm 17.15$ ), 地下河水次之, 为  $0.17 \sim 20.00$  (均值为  $5.48 \pm 6.31$ ), 井水最低, 为未检出  $\sim 0.71$  (均值为  $0.08 \pm 0.15$ ), 淡水中的  $\text{NH}_4^+$  主要来自大气降水、化肥和有机质矿化分解<sup>[34]</sup>. 地下河水中的  $\rho(\text{NH}_4^+)$  远远高于该流域雨水, 为  $[0.10 \sim 4.89 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}]$ , 均值为  $(1.54 \pm 1.77) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 未发表, 因此, 地下河水中的  $\text{NH}_4^+$  主要来源于市政污水输入的有机质或农田中下渗的化肥 (表 1). 而研究区内  $\rho(\text{NO}_3^-)$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 均值按降序排列与  $\text{NH}_4^+$  浓度的分布相反, 依次为: 井水 ( $3.10 \sim 35.2$ , 均值为

$15.7 \pm 9.1$ ) > 地下河水 ( $3.25 \sim 36.4$ , 均值为  $12.8 \pm 10.0$ ) > 污水 ( $1.05 \sim 15.44$ , 均值为  $4.88 \pm 4.11$ ).

## 2.2 硝酸盐氮氧双同位素特征

### 2.2.1 同位素特征

污水、井水和地下河水的  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  分别为  $-3.3\text{‰} \sim 14.6\text{‰}$  [均值为  $(6.6 \pm 5.6)\text{‰}$ ]、 $3.1\text{‰} \sim 12.6\text{‰}$  [均值为  $(8.9 \pm 2.4)\text{‰}$ ] 和  $5.6\text{‰} \sim 28.6\text{‰}$  [均值为  $(17.3 \pm 6.9)\text{‰}$ ],  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  值分别为  $-5.2\text{‰} \sim 20.6\text{‰}$  [均值为  $(5.5 \pm 7.5)\text{‰}$ ]、 $2.9\text{‰} \sim 8.9\text{‰}$  [均值为  $(5.3 \pm 1.9)\text{‰}$ ] 和  $-2.0\text{‰} \sim 15.7\text{‰}$  [均值为  $(7.8 \pm 4.7)\text{‰}$ ].

### 2.2.2 同位素富集因子及 MixSIAR 模型结果

尽管瑞利方程是在假定封闭系统条件下提出的<sup>[35]</sup>, 但它已成功应用于岩溶含水层 (半开放系统) 中<sup>[2]</sup>, 但由于污水和井水均为开放条件, 受外界输入影响较大, 瑞利方程不适用, 因此未计算其  $\epsilon$ . 图 3 显示大部分地下河水水样 (A 组) 的  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  与  $\ln(\text{NO}_3^-)$  位于一条拟合线上, 且拟合度较好,  $\epsilon^{15}\text{N}$  和  $\epsilon^{18}\text{O}$  分别为  $-4.1$  ( $R^2 = 0.4$ ,  $P < 0.01$ ) 和  $-3.2$  ( $R^2 = 0.6$ ,  $P < 0.01$ ), 而小部分异常水样 (B 组) 偏离该拟合线, 这些异常水样的  $\ln(\text{NO}_3^-)$ 、 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  较 A 组水样均偏低, 且  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  与  $\ln(\text{NO}_3^-)$  相关性均不太显著 ( $R^2 = 0.6$ ,  $P < 0.05$ ;  $R^2 = 0.6$ ,  $P < 0.05$ ), 这部分异常水样与大部分地下河水样品相比, 可能硝酸盐来源不同或受其他生物地球化学过程的影响. 值得注意的是, 2020-01-07 水样的  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  偏

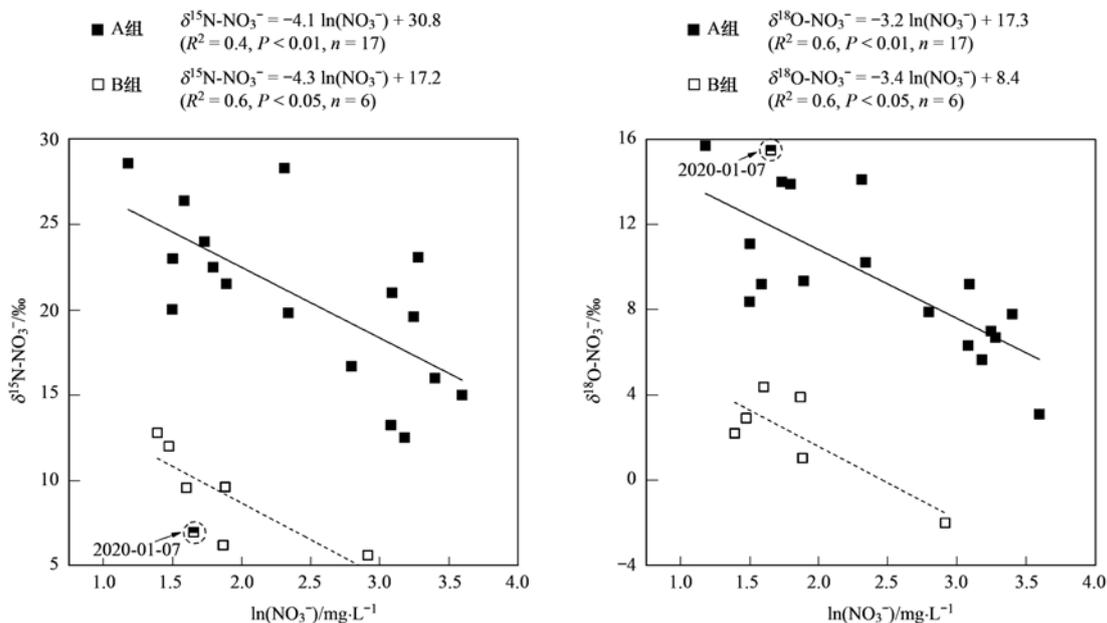


图 3 地下河水中  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  与  $\ln(\text{NO}_3^-)$  的线性关系

Fig. 3 Linear fitting of  $\ln(\text{NO}_3^-)$  with  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  for the underground river water

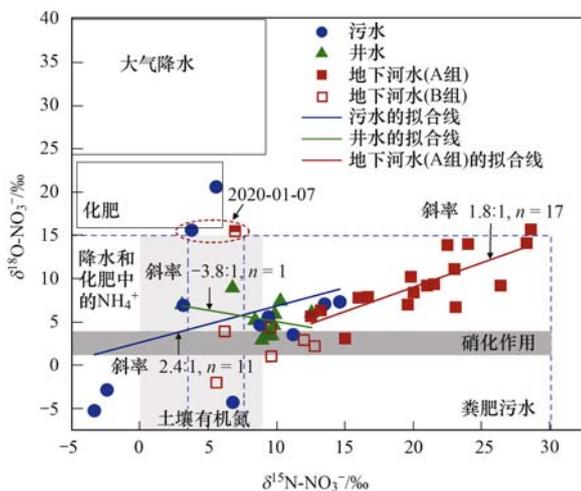
高,推测可能是由于采样的前天下雨,受大气降水影响。

结合地下河水的  $\epsilon^{15}\text{N}$  和  $\epsilon^{18}\text{O}$ ,使用 MixSIAR 混合模型计算出的地下河水 4 个潜在硝酸盐来源的占比,分别为粪肥污水(89.1%,贡献率)、大气降水(3.1%,贡献率)、化肥(3.4%,贡献率)和土壤有机氮(4.4%,贡献率)。

### 3 讨论

#### 3.1 硝酸盐的来源

硝酸盐污染治理首先要明确硝酸盐的来源, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  可以有效地定性识别水体中硝酸盐的不同来源<sup>[36, 37]</sup>。将流域内各采样点的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  叠加在经典范围值上(图 4),发现污水中硝酸盐来源复杂,且来源不固定。一部分污水样品位于粪肥污水的特征值范围内,与上游城镇居民的生活市政污水排放有关。个别污水水样位于土壤有机氮、化肥的特征值范围内,可能是由于上覆农田中的化肥和土壤水混入市政排污管道中。井水水样大部分位于粪肥污水与土壤有机氮范围的交界处。根据野外实地调研,井水周边的农地长期施用粪肥,因此,过量的粪肥及土壤中积累的硝酸盐可能会沿土壤孔隙及基岩裂隙下渗汇入井水<sup>[38]</sup>。大部分地下河水样品位于粪肥污水的特征值范围内,说明了地下河水中的硝酸盐主要来自流域上游城市排放的生活污水,较为明确且统一的硝酸盐来源也印证了污水存在直接通过落水洞输入含水层的情况。个别地下河水样品位于粪肥污水与土壤有机氮范围的交界处,可能在这段时间,市政污水管道泄漏及农田粪肥中的硝酸盐经过了土壤层的渗滤,并携带了部分土壤有机氮矿化产生的硝酸盐输入含水层。



典型硝酸盐来源的范围引自文献[37]

图 4 研究区内  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  的分布

Fig. 4 Bi-plot of  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  in the study area

2020-01-07 的污水和地下河水水样均位于典型范围以外,推测受大气降水影响。

地下河水采集于老龙洞流域的主要排泄口,可以代表该流域硝酸盐来源的普遍现象。MixSIAR 模型计算结果表明,地下河水的主要硝酸盐贡献源为粪肥污水,贡献率高达 89.1%,此外与人类活动有关的化肥输入占地下河水硝酸盐总来源的 3.4%,贡献率相对较低,大气降水及土壤有机氮为地下河水中分别贡献了 3.1% 和 4.4% 的硝酸盐,说明市政污水及农田粪肥中的硝酸盐是该流域硝酸盐污染的主要源头。

#### 3.2 硝酸盐的生物地球化学过程

##### 3.2.1 硝酸盐的富集

岩溶区土壤孔隙和含水层具有高度渗透性,硝化作用在土壤层或含水层中均普遍发生,是地下水中硝酸盐输入的重要途径<sup>[39, 40]</sup>。 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  可以有效地区分化肥、大气降水和硝化作用来源的硝酸盐。Yang 等<sup>[2]</sup>利用硝化模型计算出研究区发生硝化作用时预期的  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  理论范围为 1.6‰ ~ 3.9‰,而本研究中大部分水样的  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  高于该理论范围(图 4)。污水、井水和地下河水样品均处于具有较低 DO 浓度的厌氧环境(表 1),不利于硝化作用的进行,反而容易发生还原作用。硝酸盐还原过程发生时,原有硝酸盐中较轻的氧同位素被消耗,残留物中将富集  $^{18}\text{O}$ <sup>[2]</sup>,这可能是流域内大部分污水、井水和地下河水样品的  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  高于理论范围的原因,因此,可以推测硝化作用并非该流域硝酸盐输入的主要途径。少量井水和地下河水水样的  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  位于理论范围内或附近(图 4),岩溶区土层渗透性高和氧化程度高<sup>[41, 42]</sup>,2019 年流域土壤水 DO ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 为 3.8 ~ 5.8 (均值为  $4.6 \pm 0.8$ ,  $n = 4$ )<sup>[2]</sup>,因此,这部分井水和地下河水样品的硝酸盐可能是在土壤孔隙中通过硝化作用生成的。在硝化过程中,硝酸盐利用水环境中的氧原子并释放出  $\text{H}^+$ ,使得水中的 DO 和 pH 降低,而井水和地下水中的 DO 和 pH 较污水略偏低,说明可能受硝化作用影响。由于硝化作用发生时,硝酸盐氮氧双同位素不发生明显的分馏效应,图 4 中,小部分异常的地下河水样品的  $\ln(\text{NO}_3^-)$  与  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  并无显著相关性,没有发生明显的分馏现象,并且这部分异常水样具有偏低与大部分地下河水的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ,更接近土壤有机氮来源的硝酸盐特征范围(图 4),验证了这部分水样的硝酸盐来源于土壤孔隙中的硝化作用。

综上,硝化作用不是该地下河流域硝酸盐的主

要转化过程,但土壤层中硝化作用产生的硝酸盐可能输入井水和地下河水中。

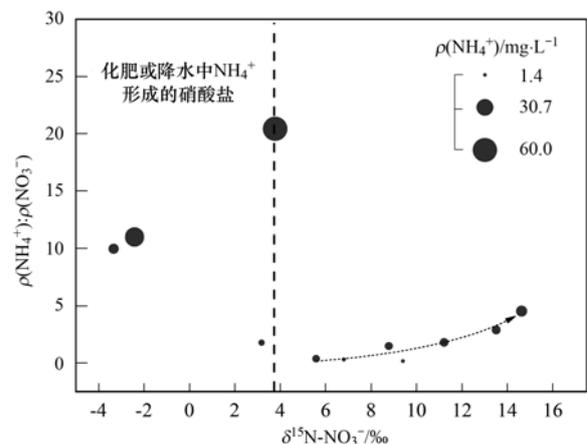
### 3.2.2 硝酸盐的降解

流域内  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、TDS 和 COD 均值降序排列均依次为污水、地下河水和井水,体现出 3 个不同水平梯度的环境污染,即污水中的有机质及人类活动输入的离子浓度最高,井水最低,地下河水因受二者混合影响,处于流域中等水平。但硝酸盐浓度却与上述浓度梯度相反,说明在城市污染物输入的影响下,污水和地下河水中的硝酸盐可能发生了衰减,从而导致硝酸盐浓度均值较井水偏低。稀释作用、同化作用、反硝化作用和 DNRA 都能造成水中硝酸盐浓度的降低<sup>[11]</sup>,但稀释过程基本不会使水中原有硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$  发生变化<sup>[43]</sup>,同化作用由于发生在细胞液泡,因此也基本不改变水中原有硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ <sup>[44]</sup>,只有反硝化作用和 DNRA 发生时,硝酸盐才会进行不同形态的转化,进而改变残留硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 。反硝化作用和 DNRA 目前已被证明可以在不同类型的厌氧水生生态环境中发生,包括地下河水<sup>[45,46]</sup>、市政污水<sup>[47,48]</sup>和土壤水<sup>[49,50]</sup>,其发生与否主要取决于 DO 和电子供体量,因此可以利用水化学数据并结合硝酸盐双同位素,明确流域内硝酸盐的衰减过程。

(1) 反硝化作用 控制反硝化作用的细菌主要为兼性厌氧菌,因此反硝化主要发生在  $\text{DO} < 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的环境中<sup>[11]</sup>,在  $2 \sim 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的环境中也可以进行,只是速率较低<sup>[51]</sup>。此外,细菌从调节电子转移中获得能量,因此,需要足够的有机物充当电子供体,才能支撑反硝化作用的发生。根据化学计量比,当  $\text{COD}:\rho(\text{NO}_3^-)$  高于 0.65 时可以发生反硝化<sup>[52]</sup>。在本研究区,井水中仅有 50% 的样品具有高于 0.65 的  $\text{COD}:\rho(\text{NO}_3^-)$ ,并且这 50% 井水样品的  $\text{COD}:\rho(\text{NO}_3^-)$  也仅略高于反硝化发生时的化学计量比,说明井水中的电子供体浓度可能不足以支撑反硝化作用的进行。100% 污水 (10/10) 和 90% 地下河水 (9/10) 水样的  $\text{COD}:\rho(\text{NO}_3^-)$  高于 0.65,说明污水和地下河水中有足够的电子供体支撑反硝化发生。反硝化作用发生时,硝酸盐氮氧双同位素将发生明显的分馏效应,使环境中残留的硝酸盐浓度降低,具体表现为较轻的同位素优先被微生物利用,残留的硝酸盐富集  $^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  和  $^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ <sup>[2]</sup>,因此,当反硝化发生时,残留硝酸盐的  $\varepsilon^{15}\text{N}$  和  $\varepsilon^{18}\text{O}$  应为负值,而在淡水系统中其合理范围介于  $-2\text{‰} \sim -10\text{‰}$ <sup>[53]</sup>。大部分地下河水中硝酸盐的  $\varepsilon^{15}\text{N}$  和  $\varepsilon^{18}\text{O}$  分别为  $-4.1$  和  $-3.2$ ,均位于反硝化发生时的合理范围内,同时

地下河水的  $^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  和  $^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$  呈同比富集,  $\delta^{15}\text{N}:\delta^{18}\text{O}$  为 1.8 ( $R^2 = 0.6$ ,  $P < 0.01$ ,  $n = 17$ ,图 4),介于反硝化发生时的理论范围(1.3 ~ 2.1)之间<sup>[14]</sup>,说明地下河水中存在反硝化过程。污水的  $^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  和  $^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$  呈富集趋势,但  $\delta^{15}\text{N}:\delta^{18}\text{O}$  为 2.4 ( $R^2 = 0.2$ ,  $P < 0.05$ ,  $n = 11$ ,图 4),高于反硝化发生的理论范围,说明污水中可能发生了其他还原过程(如 DNRA),导致残留硝酸盐中较轻的氮氧双同位素被耗用。井水的  $^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  和  $^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$  未发生富集,  $\delta^{15}\text{N}:\delta^{18}\text{O}$  为  $-3.8$  ( $R \approx 0$ ,  $P = 0.33$ ,  $n = 11$ ,图 4),其  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$  相关性不显著,可以排除发生反硝化的可能性。

(2) DNRA DNRA 与反硝化作用的发生条件相似,也需要在厌氧环境中进行<sup>[2]</sup>。不同的是,当反硝化发生时,每消耗 1 mg 硝酸盐需要转移 5 个电子,而 DNRA 发生时消耗同等量的硝酸盐需要转移 8 个电子,因此需要更多的电子供体支撑<sup>[54]</sup>。细菌倾向于进行能够获得更多能量的反应,在电子供体足够的环境中,随着  $\text{COD}:\rho(\text{NO}_3^-)$  的增大,反硝化菌活性降低, DNRA 菌活性增强,当  $\text{COD}:\rho(\text{NO}_3^-)$  超过 29.34 时, DNRA 成为硝酸盐的主要还原过程<sup>[54]</sup>。本研究区,井水和地下水中的  $\text{COD}:\rho(\text{NO}_3^-)$  远低于 29.34,没有足够的电子供体支持 DNRA 的发生,25% 污水样品 (4/10) 的  $\text{COD}:\rho(\text{NO}_3^-)$  高于 29.34,说明污水中可能发生 DNRA。当 DNRA 发生时,反应物中较轻的同位素被优先利用生成  $\text{NH}_4^+$ ,因此,生成物中的  $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$  偏低,而残留硝酸盐中更多富集  $^{15}\text{N}$ ,同时,由于  $\text{NO}_3^-$  被转化为  $\text{NH}_4^+$ ,  $\rho(\text{NH}_4^+):\rho(\text{NO}_3^-)$  呈上升趋势<sup>[55,56]</sup>。图 5 中,伴随着污水  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  的增加,  $\rho(\text{NH}_4^+):\rho(\text{NO}_3^-)$  同步增



虚线箭头指示 DNRA 的发生趋势,图标大小指示  $\text{NH}_4^+$  浓度的高低

图 5 污水中  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+:\text{NO}_3^-$  的关系

Fig. 5 Relationship between  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  with  $\text{NH}_4^+:\text{NO}_3^-$  of sewage

加,因此可以推断污水中发生了 DNRA. 其中, 4 个异常的污水水样未表现出 DNRA 趋势,这 4 个异常水样的硝酸盐来源于化肥或降水中的  $\text{NH}_4^+$ ,可能是在市政污水管道的厌氧环境下, $\text{NH}_4^+$  没有完全转化为  $\text{NO}_3^-$ ,因此,污水中残留的  $\text{NH}_4^+$  浓度较高,且  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  仍与化肥中的  $\delta^{15}\text{N}$  ( $-6\text{‰} \sim 6\text{‰}$ ) 相似<sup>[14]</sup>. 根据目前的数据不能排除污水中发生 DNRA 的可能性,在之后的采样过程中,可以增加  $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$  指标进一步验证.

综上,岩溶区上覆城市的市政污水、农业粪肥灌溉所产生的硝酸盐通过较薄的土壤层、裂隙和落水洞等输入含水层造成硝酸盐污染,而市政污水中高浓度的污染物和有机质过量输入也使含水层形成厌氧环境并为反硝化提供了充足的电子供体,从而使地下水中的硝酸盐实现了自然衰减.但是上覆城市的人类活动也向含水层中输入了其他污染物( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{NH}_4^+$ ),地下水水质污染未曾避免.此外,在目前研究的基础上可以推测,如果市政污水中高浓度的有机质持续输入含水层,那么在不久的将来,含水层中的反硝化可能转化为 DNRA,硝酸盐将不能继续被完全降解而是转化为  $\text{NH}_4^+$  保留在系统中,不利于总氮的去除.因此要真正实现含水层水质的修复,仍要关注源头防控,减少污染物输入.

#### 4 结论

(1) 与人类活动输入有关的污染物,如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、COD 和 TDS 均值均呈现出污水 > 地下水 > 井水的变化规律,但  $\text{NO}_3^-$  浓度均值按降序排列则与之相反,为:井水 > 地下水 > 污水,说明人类活动输入过多的污染物可能使水中的硝酸盐发生反硝化或 DNRA 等还原过程.

(2) 污水中的硝酸盐主要来自化肥及粪肥污水,而高浓度有机质及厌氧环境使硝酸盐发生了 DNRA. 井水中的硝酸盐主要来自土壤有机氮和粪肥污水.地下水中的硝酸盐主要来自市政污水及农田中的粪肥污水,反硝化是地下水中硝酸盐降解的主要控制过程.

(3) 基于 MixSIAR 模型并结合分馏系数计算出地下水硝酸盐来源中粪肥市政污水贡献比例高达 89.1%,土壤有机氮、化肥和大气降水分别占 4.4%、3.4% 和 3.1%.

#### 参考文献:

[1] Wakida F T, Lerner D N. Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study [J]. *Water Research*, 2005, **39**(1): 3-16.

- [2] Yang P H, Wang Y Y, Wu X Y, *et al.* Nitrate sources and biogeochemical processes in karst underground rivers impacted by different anthropogenic input characteristics [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **265**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114835.
- [3] Vitousek P M, Aber J D, Howarth R W, *et al.* Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences [J]. *Ecological Applications*, 1997, **7**(3): 737-750.
- [4] Croll B T, Hayes C R. Nitrate and water supplies in the United Kingdom [J]. *Environmental Pollution*, 1988, **50**(1-2): 163-187.
- [5] Davidson E A, David M B, Galloway J N, *et al.* Excess nitrogen in the U. S. environment: trends, risks, and solutions [J]. *Issues in Ecology*, 2012, **15**:1-16.
- [6] Fan A M, Steinberg V E. Health implications of nitrate and nitrite in drinking water: an update on methemoglobinemia occurrence and reproductive and developmental toxicity [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1996, **23**(1): 35-43.
- [7] Goldscheider N, Chen Z, Auler A S, *et al.* Global distribution of carbonate rocks and karst water resources [J]. *Hydrogeology Journal*, 2020, **28**(5): 1661-1677.
- [8] Ford D, Williams P. *Karst hydrogeology and geomorphology* [M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.
- [9] 袁道先. 中国岩溶学 [M]. 北京: 地质出版社, 1994.
- [10] Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems [A]. In: Michener R, Lajtha K (Eds.). *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science* [M]. 2nd ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2007.
- [11] Rivett M O, Buss S R, Morgan P, *et al.* Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes [J]. *Water Research*, 2008, **42**(16): 4215-4232.
- [12] 明晓星, 杨平恒, 谢世友, 等. 金佛山世界遗产地岩溶地下河系统硝酸盐来源与转化 [J]. *湖泊科学*, 2019, **31**(5): 1299-1309.
- Ming X X, Yang P H, Xie S Y, *et al.* Sources and transformations of nitrate of the subterranean river system in Jinfoshan karst world heritage [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2019, **31**(5): 1299-1309.
- [13] 赵然, 韩志伟, 申春华, 等. 典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2664-2670.
- Zhao R, Han Z W, Shen C H, *et al.* Identifying nitrate sources in a typical karst underground river basin [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2664-2670.
- [14] Xue D M, Botte J, De Baets B, *et al.* Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater [J]. *Water Research*, 2009, **43**(5): 1159-1170.
- [15] Stock B C, Jackson A L, Ward E J, *et al.* Analyzing mixing systems using a new generation of Bayesian tracer mixing models [J]. *Peer J*, 2018, **6**, doi: 10.7717/peerj.5096.
- [16] 高群, 余成. 城市化进程对氮循环格局及动态的影响研究进展 [J]. *地理科学进展*, 2015, **34**(6): 726-738.
- Gao Q, Yu C. A review of urbanization impact on nitrogen cycle [J]. *Progress in Geography*, 2015, **34**(6): 726-738.
- [17] 盛婷, 杨平恒, 谢国文, 等. 基于  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  的农业区地下河硝酸盐污染源 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(10): 4547-4555.
- Sheng T, Yang P H, Xie G W, *et al.* Nitrate-nitrogen pollution sources of an underground river in karst agricultural area using  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  isotope technique [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(10): 4547-4555.
- [18] 寇馨月, 丁建军, 李玉中, 等. 青岛市农区地下水硝态氮污

- 染来源解析[J]. 环境科学, 2021, **42**(7): 3232-3241.
- Kou X Y, Ding J J, Li Y Z, *et al.* Identifying the sources of groundwater  $\text{NO}_3^-$ -N in agricultural region of Qingdao [J]. Environmental Science, 2021, **42**(7): 3232-3241.
- [19] Pastén-Zapata E, Ledesma-Ruiz R, Harter T, *et al.* Assessment of sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-tracer approach[J]. Science of the Total Environment, 2014, **470-471**: 855-864.
- [20] 李思亮. 喀斯特城市地下水 C、N 同位素地球化学——污染物迁移和转化研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005.
- Li S L. Carbon and nitrogen isotope geochemistry of karst groundwater in city: implications for contamination transportation and transformation [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, 2005.
- [21] 张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 等. 重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算[J]. 环境科学, 2016, **37**(4): 1379-1388.
- Zhang Y Z, He Q F, Jiang Y J, *et al.* Characteristics and transport patterns of ammonia, nitrites, nitrates and inorganic nitrogen flux at epikarst springs and a subterranean stream in Nanshan, Chongqing [J]. Environmental Science, 2016, **37**(4): 1379-1388.
- [22] Adebowale T, Surapaneni A, Faulkner D, *et al.* Delineation of contaminant sources and denitrification using isotopes of nitrate near a wastewater treatment plant in peri-urban settings [J]. Science of the Total Environment, 2019, **651**: 2701-2711.
- [23] Zendeabad M, Cepuder P, Loiskandl W, *et al.* Source identification of nitrate contamination in the urban aquifer of Mashhad, Iran [J]. Journal of Hydrology: Regional Studies, 2019, **25**, doi: 10.1016/j.ejrh.2019.100618.
- [24] Arunprakash M, Giridharan L, Krishnamurthy R R, *et al.* Impact of urbanization in groundwater of south Chennai City, Tamil Nadu, India [J]. Environmental Earth Sciences, 2014, **71**(2): 947-957.
- [25] Jiang Y J, Cao M, Yuan D X, *et al.* Hydrogeological characterization and environmental effects of the deteriorating urban karst groundwater in a karst trough valley: Nanshan, SW China [J]. Hydrogeology Journal, 2018, **26**(5): 1487-1497.
- [26] Zhang Y Z, Jiang Y J, Yuan D X, *et al.* Source and flux of anthropogenically enhanced dissolved inorganic carbon: a comparative study of urban and forest karst catchments in Southwest China [J]. Science of the Total Environment, 2020, **725**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138255.
- [27] 曹敏. 城市化影响下岩溶地下水水文地球化学与同位素特征——以重庆南山老龙洞地下河流域为例[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- Cao M. Effects of urbanization on hydrogeochemical and stable isotopic characteristics of karst groundwater——a case from the Laolongdong watershed of Chongqing [D]. Chongqing: Southwest University, 2012.
- [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.
- Lan J C, Yang P H, Ren K, *et al.* Investigation of nitrogen, phosphorus and microbial contamination in Laolongdong underground river system of Chongqing [J]. Environmental Science, 2014, **35**(4): 1297-1303.
- [29] Clark I D, Fritz P. Environmental isotopes in hydrogeology [M]. Boca Raton: Lewis Publishers, 1997.
- [30] Ming X X, Groves C, Wu X Y, *et al.* Nitrate migration and transformations in groundwater quantified by dual nitrate isotopes and hydrochemistry in a karst world heritage site [J]. Science of the Total Environment, 2020, **735**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138907.
- [31] Minet E P, Goodhue R, Meier-Augenstein W, *et al.* Combining stable isotopes with contamination indicators; a method for improved investigation of nitrate sources and dynamics in aquifers with mixed nitrogen inputs [J]. Water Research, 2017, **124**: 85-96.
- [32] Yao L X, Li G L, Tu S H, *et al.* Salinity of animal manure and potential risk of secondary soil salinization through successive manure application [J]. Science of the Total Environment, 2007, **383**(1-3): 106-114.
- [33] McArthur J M, Ravenscroft P, Safiulla S, *et al.* Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh [J]. Water Resources Research, 2001, **37**(1): 109-117.
- [34] Piper A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses [J]. Eos, Transactions American Geophysical Union, 1944, **25**(6): 914-928.
- [35] Böttcher J, Strebel O, Voerkelius S, *et al.* Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer [J]. Journal of Hydrology, 1990, **114**(3-4): 413-424.
- [36] Nestler A, Berglund M, Accoe F, *et al.* Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources: review of surface water field studies [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2011, **18**(4): 519-533.
- [37] Kendall C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments [A]. In: Kendall C, McDonnell J J (Eds.). Isotope Tracers in Catchment Hydrology [M]. Amsterdam: Elsevier, 1998.
- [38] 张妍, 张秋英, 李发东, 等. 基于稳定同位素和贝叶斯模型的引黄灌区地下水硝酸盐污染源解析[J]. 中国生态农业学报, 2019, **27**(3): 484-493.
- Zhang Y, Zhang Q Y, Li F D, *et al.* Source identification of nitrate contamination of groundwater in Yellow River irrigation districts using stable isotopes and Bayesian model [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2019, **27**(3): 484-493.
- [39] Matiatos I. Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis; a case study of Asopos Basin (Central Greece) [J]. Science of the Total Environment, 2016, **541**: 802-814.
- [40] Einsiedl F, Mayer B. Hydrodynamic and microbial processes controlling nitrate in a fissured-porous karst aquifer of the Franconian Alb, Southern Germany [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(21): 6697-6702.
- [41] Vesper D J, White W B. Metal transport to karst springs during storm flow: an example from Fort Campbell, Kentucky/Tennessee, USA [J]. Journal of Hydrology, 2003, **276**(1-4): 20-36.
- [42] Yang P H, Li Y, Groves C, *et al.* Coupled hydrogeochemical evaluation of a vulnerable karst aquifer impacted by septic effluent in a protected natural area [J]. Science of the Total Environment, 2019, **658**: 1475-1484.
- [43] Altman S J, Parizek R R. Dilution of nonpoint-source nitrate in groundwater [J]. Journal of Environmental Quality, 1995, **24**(4): 707-718.
- [44] Battaglin W A, Kendall C, Chang C C Y, *et al.* Chemical and isotopic evidence of nitrogen transformation in the Mississippi River, 1997-98 [J]. Hydrological Processes, 2001, **15**(7): 1285-1300.

- [45] 陈余道, 程亚平, 蒋亚萍, 等. 岩溶地下河反硝化作用的有限性——一个碳酸盐岩管道的实验研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(10): 3629-3635.  
Chen Y D, Cheng Y P, Jiang Y P, *et al.* Limitation of denitrification in karst subterranean river; a carbonate-conduit experimental study[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(10): 3629-3635.
- [46] Bulger P R, Kehew A E, Nelson R A. Dissimilatory nitrate reduction in a waste-water contaminated aquifer [ J ]. *Groundwater*, 1989, **27**(5): 664-671.
- [47] 何岩, 沈叔云, 黄民生, 等. 城市黑臭河道底泥内源氮硝化-反硝化作用研究[J]. 生态环境学报, 2012, **21**(6): 1166-1170.  
He Y, Shen S Y, Huang M S, *et al.* Research of nitrification-denitrification regarding endogenous nitrogen from urban malodorous river sediments: a review [ J ]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, **21**(6): 1166-1170.
- [48] Wang Q J, Liang J S, Zhao C, *et al.* Wastewater treatment plant upgrade induces the receiving river retaining bioavailable nitrogen sources [ J ]. *Environmental Pollution*, 2020, **263**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114478.
- [49] Tiedje J M, Sextstone A J, Myrold D D, *et al.* Denitrification: ecological niches, competition and survival [ J ]. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 1983, **48**(6): 569-583.
- [50] 杨杉, 吴胜军, 蔡延江, 等. 硝态氮异化还原机制及其主导因素研究进展[J]. 生态学报, 2016, **36**(5): 1224-1232.  
Yang S, Wu S J, Cai Y J, *et al.* The synergetic and competitive mechanism and the dominant factors of dissimilatory nitrate reduction processes: a review [ J ]. *Acta Ecologica Sinica*, 2016, **36**(5): 1224-1232.
- [51] DeSimone L A, Howes B L. Nitrogen transport and transformations in a shallow aquifer receiving wastewater discharge: a mass balance approach [ J ]. *Water Resources Research*, 1998, **34**(2): 271-285.
- [52] Castro-Barros C M, Jia M S, van Loosdrecht M C M, *et al.* Evaluating the potential for dissimilatory nitrate reduction by anammox bacteria for municipal wastewater treatment [ J ]. *Bioresource Technology*, 2017, **233**: 363-372.
- [53] Wells N S, Clough T J, Johnson-Beebout S E, *et al.* Effects of denitrification and transport on the isotopic composition of nitrate ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) in freshwater systems [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2019, **651**: 2228-2234.
- [54] Rustrian E, Delgenes J P, Bernet N, *et al.* Nitrate reduction in acidogenic reactor; Influence of wastewater COD/N-NO<sub>3</sub> ratio on denitrification and acidogenic activity [ J ]. *Environmental Technology*, 1997, **18**(3): 309-315.
- [55] Thayalakumaran T, Bristow K L, Charlesworth P B, *et al.* Geochemical conditions in groundwater systems: implications for the attenuation of agricultural nitrate [ J ]. *Agricultural Water Management*, 2008, **95**(2): 103-115.
- [56] Burgin A J, Hamilton S K. Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways [ J ]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2007, **5**(2): 89-96.

## CONTENTS

Regionalization and Analysis of PM <sub>2.5</sub> and O <sub>3</sub> Synergetic Prevention and Control Areas Based on Remote Sensing Data .....	LI Shen-xin, ZOU Bin, ZHANG Feng-ying, <i>et al.</i> (4293)
Analysis of a Typical Ozone Pollution Process in Guangzhou in Winter .....	PEI Cheng-lei, XIE Yu-tong, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4305)
Establishment and Application of Foshan Ozone Concentration Forecast Equation .....	CHEN Chen, HONG Ying-ying, TAN Hao-bo, <i>et al.</i> (4316)
Establishment of High-Resolution Emissions Inventory in Wuhan and Its Application in Exploring the Causes of Ozone Pollution .....	ZHANG Rui-xin, CHU Bo, SHANG Chun-lin, <i>et al.</i> (4327)
Investigating the Pollutants of Marine Shipping Emissions Along the East China Sea by Combining in-situ Measurements and Automatic Identification System .....	..... QIU Hao, LIU Dan-tong, WU Yang-zhou, <i>et al.</i> (4338)
Chemical Component of Particulate Matters and VOCs Characteristics During Vehicle Brake Processes .....	MEN Zheng-yu, LIU Du-you, GUO Quan-you, <i>et al.</i> (4348)
Characterization of VOCs Emissions from Caged Broiler House in Winter .....	CAO Tian-tian, ZHENG Yun-hao, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (4357)
Concentrations and Community Structures of Culturable Bacteria in Aerosols of Household Garbage Stations in Shanghai .....	LU Bing-jie, ZHANG Xiang, WANG Chuan, <i>et al.</i> (4367)
Inventory and Distribution Characteristics of Anthropogenic Ammonia Emissions in Zhejiang Province from 2008 to 2018 .....	FANG Li-jiang, YANG Yi-qun, YE Guan-qiong (4380)
Roadmap of Coal Control and Carbon Reduction in the Steel Industry Under the Carbon Peak and Neutralization Target .....	XUE Ying-lan, ZHANG Jing, LIU Yu, <i>et al.</i> (4392)
Carbon Emission Reduction Effect of Spatial Correlation Network Structure Characteristics: From the Perspective of Urban Agglomeration .....	ZHENG Hang, YE A-zhong (4401)
Pollution and Carbon Reduction Effect of OFDI in China and Its Mechanism .....	BAI Zi-han, LÜ Lian-hong, ZHAO Ming-xuan, <i>et al.</i> (4408)
Variation Characteristics of Surface Water Quality in China in Recent Years .....	JI Xiao-yan, HOU Huan-huan, WANG Shan-shan, <i>et al.</i> (4419)
Distribution, Risk, and Influencing Factors of Microplastics in Surface Water of Huangshui River Basin .....	FAN Meng-yuan, HUANG Yi-mei, ZHANG Hai-xin, <i>et al.</i> (4430)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics in the Surface Water of the Fenhe River Basin and Influence Factors .....	ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, WANG Zhi-heng, <i>et al.</i> (4440)
Characteristics and Causes of High-manganese Groundwater in Pearl River Delta During Urbanization .....	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (4449)
Characteristics and Causes of Groundwater Salinization in the Plain Area of the Lower Kashgar River .....	LU Han, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i> (4459)
Sources and Biogeochemical Processes of Nitrate in the Laolongdong Karst Underground River Basin, Chongqing .....	WANG Yu-yang, YANG Ping-heng, ZHANG Jie-ru (4470)
Succession Pattern and Consequences of the Dominant Species During Cyanobacterial Bloom and Its Influencing Factors .....	OUYANG Tian, ZHAO Lu, Ji Lu-lu, <i>et al.</i> (4480)
Structural Characteristics of Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Group of Drinking Water Reservoirs by Water Transmission from Modaomen Waterway in Zhuhai .....	ZHANG Mo-li, WANG En-rui, CHANG Sheng, <i>et al.</i> (4489)
Effects of Nutrients on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and Bacteria in the Phycosphere .....	LÜ Ping, LI Hui-li, XU Yong, <i>et al.</i> (4502)
Effect of Aging on Adsorption of Tetracycline by Microplastics and the Mechanisms .....	WANG Lin, WANG Shu-xin, ZENG Xiang-ying, <i>et al.</i> (4511)
Effect of Colloids in Sediment and Soil on Their Sorption Behavior of Chloramphenicol .....	YAN Cai-xia, LUO Yan-qing, NIE Ming-hua, <i>et al.</i> (4522)
Historical Antibiotic Stress Changed the Effects of Sulfamethoxazole and Trimethoprim on Activated Sludge; ARGs and Potential Hosts .....	..... ZHANG Zhong-xing, FAN Xiao-yan, LI Xing, <i>et al.</i> (4536)
Spatial Distribution and Sources of Heavy Metals in Soil of a Typical Lead-Zinc Mining Area, Yangshuo .....	CHEN Meng, PAN Yong-xing, HUANG Yi-xiang, <i>et al.</i> (4545)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Baiyangdian Lake .....	ZHENG Fei, GUO Xin, TANG Ming-yang, <i>et al.</i> (4556)
Spatial Differentiation and Influencing Factor Analysis of Soil Heavy Metal Content at Town Level Based on Geographic Detector .....	GONG Cang, WANG Liang, WANG Shun-xiang, <i>et al.</i> (4566)
Heavy Metal Emissions from Coal-fired Power Plants and Heavy Metal Pollution Characteristics and Health Risks in Surrounding Soils .....	..... CHE Kai, CHEN Chong-ming, ZHENG Qing-yu, <i>et al.</i> (4578)
Enrichment Factors, Health Risk, and Source Identification of Heavy Metals in Agricultural Soils in Semi-arid Region of Hainan Island .....	..... YANG Jian-zhou, GONG Jing-jing, WANG Zhen-liang, <i>et al.</i> (4590)
Speciation and Pollution Assessment of Heavy Metals in Mangrove Surface Sediments in Jiulong River Estuary .....	ZHANG Hua-lan, YU Rui-lian, WAN Rui-an, <i>et al.</i> (4601)
Status of Heavy Metal in Organic Fertilizers in Main Tea Growing Regions of China .....	YI Xiao-yun, FANG Li, YANG Xiang-de, <i>et al.</i> (4613)
Accumulation Characteristics and Sources of PAEs in Agricultural Soils in Gansu Province .....	CHEN Yu-yu, ZHANG Guang-quan, ZHANG Yang, <i>et al.</i> (4622)
Distribution Characteristics of Soil Phosphorus Forms and Phosphatase Activity at Different Altitudes in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone in Pengxi River, Three Gorges Reservoir .....	..... GAO Yi-lun, FANG Fang, TANG Zi-chao, <i>et al.</i> (4630)
Characteristics of Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Other Soil Physical and Chemical Factors in Cotton Fields with Different Continuous Cropping Years in the Oasis on the Northern Edge of Tarim Basin .....	LI Xin-zhu, GONG Lu, TANG Jun-hu, <i>et al.</i> (4639)
Response of Soil Respiration Rates to Soil Temperature and Moisture at Different Soil Depths of <i>Caragana korshinskii</i> Plantation in the Loess-Hilly Region .....	..... SUN Ya-rong, WANG Ya-juan, ZHAO Min, <i>et al.</i> (4648)
Influence of Biochar Application on Soil Nitrate Leaching and Phosphate Retention: A Synthetic Meta-analysis .....	JIANG Zhi-xiang, CUI Shuang, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4658)
Role and Mechanism of Low Molecular-Weight-Organic Acids in Enhanced Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soil .....	FANG Zhi-guo, XIE Jun-ting, YANG Qing, <i>et al.</i> (4669)
Remediation Effect and Mechanism of Inorganic Passivators on Cadmium Contaminated Acidic Paddy Soil .....	ZHANG Jian, KONG Fan-yi, LU Sheng-gao (4679)
Mechanism of Lead-zinc Enrichment and Resistance of Spent Mushroom Compost to Lead-Zinc Slag in <i>Koeleruteria paniculata</i> .....	XIE Tian-zhi, CHEN Yong-hua, SU Rong-kui, <i>et al.</i> (4687)
Phosphorus Enrichment Efficiency of CaO <sub>2</sub> @FA Composites and the Effect of Its Recovered Material on Soil Improvement .....	YUE Wei, LI Da-peng, WU Ling-yu, <i>et al.</i> (4697)
Effects of Early Rice Straw Returning with Reducing Potassium Fertilizer on Late Rice Yield and Soil Fertility .....	HUANG Qiao-yi, HUANG Jian-feng, HUANG Xu, <i>et al.</i> (4706)
Effects of Continuous Straw Returning with Chemical Fertilizer on the Carbon Pool and Crop Yield of Rice-Rape Rotation Soils .....	CAI Ying, FU Si-wei, ZHANG Bo-rui, <i>et al.</i> (4716)
Effects of Chemical Fertilizer Reduction Combined with Straw Application on Diazotrophic Communities in a Double Rice Cropping System .....	..... CHEN Kai-peng, WEI Ju-xian, CHEN Dan, <i>et al.</i> (4725)
Impacts of Co-application of Chemical Fertilizer Reduction and Organic Material Amendment on Fluvo-aquic Soil Microbial N-cycling Functional Gene Abundances and N-converting Genetic Potentials in Northern China .....	LI Sheng-jun, HU He, LI Gang, <i>et al.</i> (4735)
Response Characteristics of Soil Microbial Community Under Long-term Film Mulching .....	HU Zhi-e, XIAO Mou-liang, DING Ji-na, <i>et al.</i> (4745)
Effects of Long-term Straw Returning on Fungal Community, Enzyme Activity and Wheat Yield in Fluvo-aquic Soil .....	MA Lei, LI Yan, WEI Jian-lin, <i>et al.</i> (4755)
Effects of Soil Amendments on the Bacterial Diversity and Abundances of Pathogens and Antibiotic Resistance Genes in Rhizosphere Soil Under Drip Irrigation with Reclaimed Water .....	..... CUI Bing-jian, CUI Er-ping, LIU Chun-cheng, <i>et al.</i> (4765)
Effect of Nitrogen on the Phytoremediation of Cd-PAHs Co-contaminated Dumpsite Soil by Alfalfa ( <i>Medicago sativa</i> L.) and on the Soil Bacterial Community Structure .....	..... LI Yi-jia, MA Jun-wei, LI Yu-qian, <i>et al.</i> (4779)
Effect of Antibiotic-Degrading Bacteria on Maturity and Bacterial Community Succession During Pig Manure Composting .....	LI Wei-lin, ZHANG Xin, MA Jun-wei, <i>et al.</i> (4789)