

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第8期

Vol.35 No.8

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

|                                                                              |                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 2012年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析 .....                                       | 刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 张婷婷, 张美根, 王存美 (2843)                    |
| 杭州灰霾天气超细颗粒浓度分布特征 .....                                                       | 陈秋方, 孙在, 谢小芳 (2851)                                   |
| 气象因素对广州市大气中二噁英污染特征的影响 .....                                                  | 杜国勇, 苏原, 任明忠, 张素坤, 青宪 (2857)                          |
| 龙凤山本底站大气 CO <sub>2</sub> 数据筛分及浓度特征研究 .....                                   | 栾天, 周凌晔, 方双喜, 姚波, 王红阳, 刘钊 (2864)                      |
| 区域传输对华东森林及高山背景点位大气污染物浓度的影响 .....                                             | 苏彬彬, 许榕洋, 张若宇, 纪贤鑫 (2871)                             |
| 天津市夏季蜂窝状溶蚀器涂层溶液浓度确定的实验研究 .....                                               | 张诗建, 姬亚芹, 张雷波, 赵雪艳, 朱振宇, 杨文 (2878)                    |
| 铅锌冶炼厂不同工艺铅元素粒径分布特征 .....                                                     | 梁俊宁, 李文慧, 葛毅, 陈洁, 宋丽娜, 刘杰 (2883)                      |
| KI 改性黏土脱除烟气中单质汞的研究 .....                                                     | 沈伯雄, 陈建宏, 蔡记, 何川, 李卓 (2890)                           |
| 污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究 .....                                                 | 陈文和, 邓明佳, 罗辉, 张婧赢, 丁文杰, 刘俊新, 李琳 (2897)                |
| 基于风险管理的区域(流域)地下水污染预警方法研究 .....                                               | 白利平, 王业耀, 郭永丽, 周友亚, 刘俐, 颜增光, 李发生 (2903)               |
| 1980~2010年浙江某典型河流硝态氮通量对净人类活动氮输入的动态响应 .....                                   | 张柏发, 陈丁江 (2911)                                       |
| 南京仙林新市区土地利用结构与格局对湿地水环境氮、磷影响研究 .....                                          | 蔡春晓, 刘红玉, 李玉凤, 王聪, 侯明行 (2920)                         |
| 三江平原典型沼泽湿地养分累积与沉积特征 .....                                                    | 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 石福臣, Sasa Kaichiro (2928)              |
| 岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析 .....                                               | 蓝家程, 孙玉川, 师阳, 徐昕, 袁道先, 胡宁 (2937)                      |
| 亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究 .....                                         | 张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 章程, 何师意, 于爽, 刘文, 莫雪, 周建超, 杨会, 唐伟 (2944) |
| 藏南干旱区湖泊及地热水体氢氧同位素研究 .....                                                    | 肖可, 沈立成, 王鹏 (2952)                                    |
| 广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究 .....                                                  | 刘文, 蒲俊兵, 于爽, 章程, 区绎如, 袁道先, 杨会, 唐伟 (2959)              |
| 铜陵相思河流域重金属分布特征研究 .....                                                       | 陈莉薇, 徐晓春, 王军, 陈芳 (2967)                               |
| 不同压力作用下太湖蓝藻气囊体积分数及上浮特性研究 .....                                               | 王巍, 丛海兵, 徐亚军, 陈雯婧, 徐思涛, 吴军, 蒋新跃 (2974)                |
| 酸性条件下Ti(IV)催化 O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 降解邻苯二甲酸二甲酯 ..... | 高燕, 沈佟栋, 陈尧, 周慧华, 童少平 (2980)                          |
| 无机离子与胡敏酸对零价铁去除水中Pb(II)、Hg(II)的影响 .....                                       | 施秋伶, 周欣, 张进忠, 邱昕凯 (2985)                              |
| 羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究 .....                                         | 方巧, 林建伟, 詹艳艳, 杨孟娟, 郑雯婧 (2992)                         |
| 不锈钢 201、304 和 316L 在模拟污水管道反应器中的腐蚀 .....                                      | 鲍国栋, 左剑恶, 王雅娟, 千里里 (3002)                             |
| 微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究 .....                                                  | 王磊, 王磊, 黄丹曦, 王旭东 (3007)                               |
| 不同类型 LDHs 对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究 .....                                   | 张翔凌, 郭露, 陈俊杰, 刘小婷, 徐璐, 陈巧珍, 王晓晓 (3012)                |
| SPG 膜曝气-基因工程菌生物膜反应器处理阿特拉津废水研究 .....                                          | 刘春, 龚鹏飞, 肖太民, 张明, 年永嘉, 杨景亮, 张晶 (3018)                 |
| SPG 膜微气泡曝气生物膜反应器运行性能影响因素研究 .....                                             | 张磊, 张明, 刘春, 张静, 刘俊良 (3024)                            |
| 曝气膜生物反应器运行过程中污泥活性特征变化及其对膜污染的影响 .....                                         | 陈烜, 汤兵, 张姿, 宾丽英, 黄绍松, 付丰连, 邱兵 (3031)                  |
| 限量曝气进水时间对硝化颗粒污泥的影响特性研究 .....                                                 | 刘文如, 阴芳芳, 王建芳, 沈耀良 (3038)                             |
| UASBB 厌氧氨氧化反应器处理污泥脱水液的影响因素研究 .....                                           | 李亚峰, 马晨曦, 张驰 (3044)                                   |
| 开封周边地区地表灰尘中汞背景值及其应用 .....                                                    | 陈彦芳, 马建华, 董运武, 刘德新, 陈星 (3052)                         |
| 北京市幼儿园地面尘中有毒金属浓度及其健康风险 .....                                                 | 段恒轶, 吴亚涛, 王珏, 刘兆荣 (3060)                              |
| 珠三角电子垃圾和城市地区家庭灰尘中多氯联苯的来源及暴露风险 .....                                          | 朱智成, 陈社军, 丁南, 王璟, 罗孝俊, 麦碧娴 (3066)                     |
| 温带典型草原土壤总有机碳及溶解性有机碳对模拟氮沉降的响应 .....                                           | 齐玉春, 彭琴, 董云社, 肖胜生, 孙良杰, 刘欣超, 何亚婷, 贾军强, 曹丛丛 (3073)     |
| 不同肥料种类对稻田红壤碳氮淋失的影响 .....                                                     | 刘希玉, 邹敬东, 徐丽丽, 张心昱, 杨风亭, 戴晓琴, 王忠强, 孙晓敏 (3083)         |
| 低分子有机酸对土壤中 Cu 化学形态的影响 .....                                                  | 黄国勇, 付庆灵, 朱俊, 万田英, 胡红青 (3091)                         |
| EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究 .....                                            | 尹雪, 陈家军, 蔡文敏 (3096)                                   |
| 不同生态系统土壤生化特征及其与土壤呼吸和 N <sub>2</sub> O 排放的关系 .....                            | 陈玲, 范会, 蒋静艳 (3102)                                    |
| 黄河口不同恢复阶段湿地土壤 N <sub>2</sub> O 产生的不同过程及贡献 .....                              | 孙文广, 孙志高, 甘卓亭, 孙万龙, 王伟 (3110)                         |
| 猪粪化肥配施对双季稻田 CH <sub>4</sub> 和 N <sub>2</sub> O 排放及其全球增温潜势的影响 .....           | 王聪, 沈健林, 郑亮, 刘杰云, 秦红灵, 李勇, 吴金水 (3120)                 |
| 我国北方两地区环境臭氧浓度对矮菜豆生长的影响 .....                                                 | 袁相洋, 张巍巍, 孙敬松, 胡恩柱, 张玉龙, 张红星, 田媛, 冯兆忠 (3128)          |
| 丛枝菌根影响纳米 ZnO 对玉米的生物效应 .....                                                  | 王卫中, 王发园, 李帅, 刘雪琴 (3135)                              |
| 丛枝菌根对翅荚木生长及吸收累积重金属的影响 .....                                                  | 李霞, 彭霞薇, 伍松林, 李志茹, 冯红梅, 江泽平 (3142)                    |
| 含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响 .....                                                        | 雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 胡立琼, 周航, 龙水波 (3149)                      |
| 重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准 .....                                                  | 王晓南, 刘征涛, 王婉华, 张聪, 陈丽红 (3155)                         |
| 维生素 B <sub>12</sub> 对脱氮功能蓝藻降解 2,4,4'-三氯联苯的促进作用研究 .....                       | 刘嘉裕, 肖文丰, 鲁莉萍, 张杭君 (3162)                             |
| 己烯雌酚降解菌株沙雷氏菌的分离鉴定及其降解特性 .....                                                | 徐冉芳, 孙敏霞, 刘娟, 汪泓, 李欣, 朱雪竹, 凌婉婷 (3169)                 |
| 多溴联苯醚在市場鲫鱼体内分布和食鱼暴露量 .....                                                   | 王俊霞, 王春艳, 刘莉莉, 周啸宇, 刘洋成, 林匡飞 (3175)                   |
| 稀有鮐鮓 HMGR 基因全长克隆及雄鱼经五氯酚暴露基因表达的分析 .....                                       | 邓川, 毛思予, 熊力, 张晓峰, 李伟, 高香, 刘秋萍, 陈韵, 刘堰 (3183)          |
| 藻细胞和高岭土的存在对病毒 MS2 存活的影响 .....                                                | 何强, 吴庆庆, 马红芳, 周真明, 苑宝玲 (3192)                         |
| 多胺功能化介孔炭对 Pb(II) 的吸附动力学与机制 .....                                             | 李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 朱志强, 郑正 (3198)                         |
| 生物活性炭投加量对垃圾渗滤液处理效果的影响 .....                                                  | 崔延瑞, 郭焱, 吴青, 马罗丹, 孙剑辉, 崔凤灵 (3206)                     |
| 经济结构调整的污染减排效应: 以 COD 减排为例 .....                                              | 李名升, 周磊, 陈远航, 李茜, 张建辉 (3212)                          |
| 中国铅流改变原因分析 .....                                                             | 马兰, 毛建素 (3219)                                        |
| 放牧阉牦牛提前出栏甲烷排放强度减排潜力探讨 .....                                                  | 汪诗平, Andreas Wilkes, 汪亚运, 白玲 (3225)                   |
| 中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展 .....                                                  | 徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 孙晓敏, 温学发 (3230)                        |
| 《环境科学》征稿简则 (2936) 《环境科学》征订启事 (3051) 信息 (2882, 2927, 3059, 3218)              |                                                       |

# 中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展

徐志伟<sup>1,2</sup>, 张心昱<sup>1\*</sup>, 于贵瑞<sup>1</sup>, 孙晓敏<sup>1</sup>, 温学发<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所生态系统网络观测与模拟重点实验室, 北京 100101; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 由于人类活动影响, 水体硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )污染已经成为世界范围内的环境问题. 结合  $\text{NO}_3^-$  中 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 双稳定同位素技术、其他环境同位素以及化学分析技术, 可以定量评价地表水、地下水、降水中  $\text{NO}_3^-$  不同来源贡献率、硝化/反硝化过程, 为水体  $\text{NO}_3^-$  污染治理提供了有利依据. 本文综述了国内外  $\text{NO}_3^-$  中 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分析测试技术、 $\text{NO}_3^-$  污染源 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 特征值、应用 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 进行地表水、地下水溯源研究进展. 目前, 国内已经成功应用离子交换- $\text{AgNO}_3$ 法和细菌反硝化法开展水体  $\text{NO}_3^-$  污染来源的同位素示踪研究. 综合分析  $\text{NO}_3^-$  污染源中 $\delta^{15}\text{N}$ 表明, 我国粪肥及污水  $\text{NO}_3^-$  的 $\delta^{15}\text{N}$ 为3‰~17‰, 土壤中  $\text{NO}_3^-$  的 $\delta^{15}\text{N}$ 为3‰~8‰, 大气降水中  $\text{NO}_3^-$  的 $\delta^{15}\text{N}$ 为-9‰~9‰, 化肥中  $\text{NO}_3^-$  的 $\delta^{15}\text{N}$ 为-2‰~4‰, 化肥中  $\text{NH}_4^+$  的 $\delta^{15}\text{N}$ 为-4‰~2‰. 对地表水、地下水中的  $\text{NO}_3^-$  溯源研究表明, 污水、粪肥已经成为我国水体  $\text{NO}_3^-$  污染的重要来源, 中国的城市污水、农业水产养殖对地表水水体  $\text{NO}_3^-$  污染带来了严重的影响. 未来应结合长期监测、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 双同位素技术和水化学分析技术, 提高  $\text{NO}_3^-$  不同来源的比例、季节动态定量评价水平, 为我国水环境管理提供有效依据.

**关键词:** 硝酸盐氮同位素( $\delta^{15}\text{N}$ ); 硝酸盐氧同位素( $\delta^{18}\text{O}$ ); 分析方法; 来源; 贡献率; 反硝化过程

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)08-3230-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.08.056

## Review of Dual Stable Isotope Technique for Nitrate Source Identification in Surface- and Groundwater in China

XU Zhi-wei<sup>1,2</sup>, ZHANG Xin-yu<sup>1</sup>, YU Gui-rui<sup>1</sup>, SUN Xiao-min<sup>1</sup>, WEN Xue-fa<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Water nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) contamination is a world-wide environmental problem under the effects of intensive human activities. Sources identification of  $\text{NO}_3^-$  contamination in water is important for better management of water quality. Dual stable isotope data of nitrate nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}$ ) and nitrate oxygen ( $\delta^{18}\text{O}$ ) combined with other stable isotopes and chemical analysis data have been frequently used to identify  $\text{NO}_3^-$  sources, differentiate percentage of the different  $\text{NO}_3^-$  sources and assess the nitrification/denitrification processes of surface water, groundwater and precipitation, respectively. This review summarized the analysis technique of nitrate  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in domestic and abroad, assessed typical values of  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  from different  $\text{NO}_3^-$  sources and evaluated the progress in application of dual stable isotope of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  technique to trace  $\text{NO}_3^-$  sources in surface- and ground-water. Both ion exchange- $\text{AgNO}_3$  and bacteria denitrifying methods have been successfully used in tracing water nitrate sources nationwide. The comprehensive metadata analysis of nitrate sources showed that the  $\delta^{15}\text{N}$  values of sewage and manure, soil, precipitation, fertilizer ranged from 3‰ to 17‰, 3‰ to 8‰, -9‰ to 9‰, -2‰ to 4‰, respectively. And the  $\delta^{15}\text{N}$  values of ammonium fertilizer ranged from -4‰ to 2‰. According to the stable isotope technique, sewage and manure were identified as the major nitrate sources of surface- and ground-water in China. This indicated that municipal sewage and aquaculture exerted serious influence on the nitrate pollution of surface water. In the future, long-term monitoring, dual stable isotope fingerprinting and hydro-chemical analysis should be applied together to quantitatively differentiate contribution of nitrate sources, and to assess seasonal dynamic of nitrate sources. It will provide useful scientific basis for water environmental management of China.

**Key words:** nitrate nitrogen isotope ( $\delta^{15}\text{N}$ ); nitrate oxygen isotope ( $\delta^{18}\text{O}$ ); analytical method; sources; contribution; denitrifying process

硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )是地下水主要的污染物之一, 世界卫生组织及欧盟规定地下水 $\text{NO}_3^-$ -N质量浓度的饮用标准分别为 $\leq 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $11.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 地下水 $\text{NO}_3^-$ -N本身对人体无直接危害, 但被还原为亚硝态氮后可能引起婴儿高铁血红蛋白病例, 引发肝癌、胃癌及高血压等疾病<sup>[1]</sup>. 农业耕作中使用 $\text{NO}_3^-$ -N质

量浓度超标水会引起作物病虫害的发生, 降低作物

收稿日期: 2014-01-13; 修订日期: 2014-03-21

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-310); 国家自然科学基金项目(41171153); 中国科学院地理科学与资源研究所自主部署创新项目(201003006)

作者简介: 徐志伟(1985~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为湿地环境变化及环境地球化学, E-mail: xuzw389@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: zhangxy@igsnrr.ac.cn

营养价值<sup>[2]</sup>. 据调查我国 131 个湖泊中有 67 个呈富营养化<sup>[3]</sup>; 在华北地区因污水灌溉及化肥使用的影响, 地下水  $\text{NO}_3^-$ -N 污染严重<sup>[4]</sup>. 总体上我国农田及城市生态系统地下水  $\text{NO}_3^-$ -N 污染较为严重<sup>[5]</sup>. 因此, 确定  $\text{NO}_3^-$  的来源和转化过程为评价人类活动、氮沉降对水体酸化、 $\text{NO}_3^-$ -N 浓度增加、地表水和沿海水体富营养化等问题研究具有重要理论意义, 同时为保障人类用水安全、饮食安全和水环境的自身良性演化具有现实意义.

水体  $\text{NO}_3^-$  污染来源复杂, 包括化肥与粪肥、生产、生活污水及大气氮沉降、土壤有机氮等. 传统的水化学方法利用各种污染源的排放数据、 $\text{NO}_3^-$  质量浓度及其他离子浓度特征来分析水体  $\text{NO}_3^-$  的污染来源<sup>[6-9]</sup>. 随着技术的进步, 氮、氧稳定同位素技术已经广泛应用于环境污染方面的研究, 并在示踪水体  $\text{NO}_3^-$  污染来源、迁移和转化方面显示出较强的优越性. 研究人员根据不同  $\text{NO}_3^-$  污染来源的氮、氧同位素特征值的差异性原理, 并与其他环境同位素及化学分析技术相结合, 计算地表水、地下水、降水中  $\text{NO}_3^-$  不同来源贡献率、评价硝化/反硝化过程, 有效判别水体  $\text{NO}_3^-$  污染来源. 本文对水体  $\text{NO}_3^-$  污染的同位素示踪原理、方法进行系统综述, 通过收集国内外有关水体  $\text{NO}_3^-$  污染研究的相关文献, 分析我国不同的  $\text{NO}_3^-$  污染来源的同位素特征值, 评价我国地表水、地下水  $\text{NO}_3^-$  污染来源特征.

## 1 应用 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素溯源水体 $\text{NO}_3^-$ 污染原理

氮元素在自然界的物理、化学、生物等诸多过程将导致其同位素发生分馏<sup>[10]</sup>. 造成氮同位素分馏的主要过程有固氮、同化、矿化、硝化、反硝化作用及氨的挥发过程. 其中, 硝化、反硝化作用和同化作用分馏效应比较明显, 分馏系数分别在  $-12 \sim -29$ 、 $-40 \sim -5$ 、 $-27 \sim 0$  之间<sup>[11-13]</sup>. 化石燃料不完全燃烧、汽车尾气、雷电和光化学反应而引起的  $\text{NO}_3^-$  氧同位素分馏是造成大气源的  $\delta^{18}\text{O}$  值差异的主要因素. 但是不同条件下氮、氧的生物地球化学过程导致的分馏效应也不同, 不同形态氮在同化过程中的分馏效应也不同, 光照和溶解氧等条件也能通过影响生物地球化学反应来影响同位素分馏效应<sup>[13,14]</sup>. 其中, 大气氮沉降 ( $\delta^{15}\text{N}$  值在  $-10\text{‰} \sim 8\text{‰}$ ) 和化学氮肥 ( $\delta^{15}\text{N}$  值在  $0\text{‰} \sim 3\text{‰}$ ) 中  $\delta^{15}\text{N}$  较轻, 土壤含氮有机物经过微生物硝化作用  $\delta^{15}\text{N}$  值在  $-3\text{‰} \sim 5\text{‰}$ , 而有机肥、污水中  $\delta^{15}\text{N}$  较重 ( $\delta^{15}\text{N}$  值在

$7\text{‰} \sim 20\text{‰}$  或大于  $20\text{‰}$ )<sup>[15]</sup> (图 1).

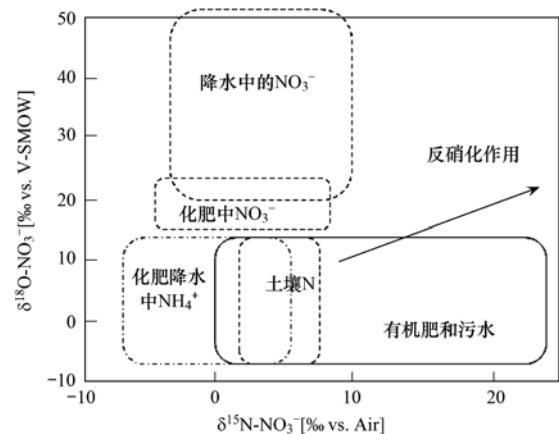


图 1 不同来源硝态氮稳定同位素值分布<sup>[19]</sup>

Fig. 1 Distribution of  $\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrate}}$  values from different sources

由于来源于大气氮沉降、土壤、化肥、有机肥中  $\text{NO}_3^-$ -N 的  $\delta^{15}\text{N}$  值分布有重叠现象, 利用  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  双稳定同位素示踪技术能够更为准确地判定  $\text{NO}_3^-$  的来源<sup>[16-18]</sup>. 大气氮沉降中  $\text{NO}_3^-$  的  $\delta^{18}\text{O}$  值在  $25\text{‰} \sim 70\text{‰}$ , 一般化学合成硝态氮肥中的  $\delta^{18}\text{O}$  为  $22\text{‰} \pm 3\text{‰}$ , 而原位铵态氮硝化作用形成的土壤  $\delta^{18}\text{O}$  应该在  $-5\text{‰} \sim 5\text{‰}$ .  $\delta^{18}\text{O}$  值随着硝化作用路径、形成  $\text{NO}_3^-$ -N 环境中  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  中  $\delta^{18}\text{O}$  同位素比值不同而变化. 有机肥和污水中  $\delta^{18}\text{O}$  值较低, 低于  $15\text{‰}$ <sup>[19]</sup>. 因此, 利用  $\text{NO}_3^-$  中  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  特征值范围, 结合  $\text{NO}_3^-$ -N、氨氮浓度、施肥状况, 以及土地利用方式, 可判别水体中  $\text{NO}_3^-$  的主要来源<sup>[20]</sup>. 随着  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  分析技术进步, 目前逐渐应用  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  双同位素示踪技术, 为水体  $\text{NO}_3^-$ -N 溯源研究提供更准确的方法<sup>[8,15,21-23]</sup>.

$\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  双稳定同位素在计算地表水<sup>[15,24-26]</sup>、地下水<sup>[27]</sup>、降水<sup>[15,16,28,29]</sup> 中  $\text{NO}_3^-$  不同来源贡献率<sup>[30]</sup>、评价硝化/反硝化过程<sup>[31]</sup> 研究方面得到了成功的应用. 目前,  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  同位素主要应用于水体  $\text{NO}_3^-$  污染来源确定、不同来源贡献率的定量研究及地下水反硝化研究方面. 利用  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  同位素结合水化学方法能较好的分析水体  $\text{NO}_3^-$  污染来源. 已有研究者结合  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 、 $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  含量和  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$ , 有效确认  $\text{NO}_3^-$  来源<sup>[32-34]</sup>. 而  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  同位素结合同位素质量平衡模型可以定量评价不同来源  $\text{NO}_3^-$  的贡献率<sup>[27,35,36]</sup>. 通常基于两种同位素可以区分 3 种  $\text{NO}_3^-$  来源, 计算公式如下<sup>[19]</sup>:

$$\delta^{15}\text{N} = R_1 \delta^{15}\text{N}_1 + R_2 \delta^{15}\text{N}_2 + R_3 \delta^{15}\text{N}_3$$

$$\delta^{18}\text{O} = R_1 \delta^{18}\text{O}_1 + R_2 \delta^{18}\text{O}_2 + R_3 \delta^{18}\text{O}_3$$

$$R_1 + R_2 + R_3 = 1$$

式中,  $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 为监测水样中  $\text{NO}_3^-$  混合来源 $\delta^{15}\text{N}$ 或 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素比值,角标 1、2、3 代表任意 3 种  $\text{NO}_3^-$  来源,包括降水(氮沉降)、化肥、有机肥和污水、土壤有机质分解等来源, $R$  分别代表不同来源  $\text{NO}_3^-$  的贡献率。

Moore 等<sup>[37]</sup>评价了质量平衡模型不确定性,包括 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 时间和空间变化带来的影响、反硝化作用对同位素分馏的影响、3 种以上 $\text{NO}_3^-$ -N来源无法通过该模型准确计算等问题。反硝化作用是土壤氮循环的重要环节之一,可以降低水中  $\text{NO}_3^-$  的污染水平,是受  $\text{NO}_3^-$  污染地下水中重要的水体自净过程。一般反硝化过程中, $\text{NO}_3^-$  含量降低伴随着 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 成比例增加,增加比率接近 2:1<sup>[19]</sup>。应用这种  $\text{NO}_3^-$  含量降低,伴随 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 增加的线性关系,可以识别地下水是否发生反硝化作用。Fukada 等<sup>[38,39]</sup>在德国、英国城市地下水中发现,随着地下水中  $\text{NO}_3^-$  含量的降低, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 呈线性增加,并且 $\delta^{15}\text{N}$ 富集比率比 $\delta^{18}\text{O}$ 富集比率高 1.3 和 1.9。

## 2 我国应用 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 研究水体 $\text{NO}_3^-$ 污染进展

### 2.1 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分析方法进展

$\text{NO}_3^-$  的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分析预处理方法主要有蒸馏法、扩散法、离子交换法、细菌反硝化法和两步化学还原法,其中前两种方法可以测定 $\delta^{15}\text{N}$ 值,后 3 种方法可以同时测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值。在美国发表离子交换树脂法<sup>[18]</sup>测定水体  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$ 分析方法不久,周爱国等<sup>[40~42]</sup>就在中国建立了这种方法<sup>[43]</sup>。利用离子交换树脂提取- $\text{AgNO}_3$ 法,使用  $\text{CaO}$  焊封管燃烧法制备  $\text{N}_2$  测定  $\text{NO}_3^-$  中的 $\delta^{15}\text{N}$ ,使用  $\text{AgNO}_3 + \text{C}$  (石墨) 燃烧法制备  $\text{CO}_2$  测定 $\delta^{18}\text{O}$ ,利用同位素质谱仪测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 。肖化云等<sup>[43]</sup>通过比较离子交换法、Kjeldahl 法、扩散法对水体样品中氮的前处理过程,认为离子交换法更适合于野外水样处理,且易于保存、携带及样品转化后的仪器分析。他们对离子交换法树脂柱的吸附率、洗脱率进行了评价,认为这些步骤不会产生样品的分馏<sup>[44]</sup>。张翠云等<sup>[45]</sup>比较了  $\text{NO}_3^-$  中 $\delta^{18}\text{O}$ 分析的氰化汞法、氰化银法、石墨法前处理过程,认为石墨法无毒、利于自动化操作、校正后精度较高。由于同位素质谱仪在线样品转化的技术进步,可以实现将  $\text{NO}_3^-$  经高温裂解以后产生的  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$  直接进行同位素质谱仪测定<sup>[46]</sup>。离

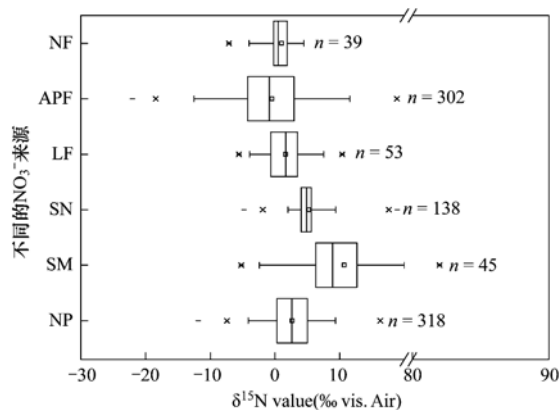
子交换树脂 - $\text{AgNO}_3$  法预处理过程中很难避免试剂本底、同位素分馏及交换作用对结果的影响,而且氧同位素的分析过程繁琐,费时费力。

由于离子交换树脂提取- $\text{AgNO}_3$  法要求测定 $\delta^{15}\text{N}$ 至少需要 4 mg  $\text{NO}_3^-$ -N,测定 $\delta^{18}\text{O}$ 则需要 20 mg  $\text{NO}_3^-$ ,只能获得几毫升水样的样品无法使用该方法,低  $\text{NO}_3^-$  浓度样品也很难满足适用,对  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  浓度很高而  $\text{NO}_3^-$  浓度很低的海水或咸水也不适用<sup>[47]</sup>。为了克服这些不足,美国科学家开发了利用细菌反硝化法测定 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的新方法<sup>[48,49]</sup>。张翠云等<sup>[50,51]</sup>在中国建立了该方法。该方法利用致金色假单胞菌(*P. aureofaciens*),可以实现  $\text{NO}_3^-$  转化生成 $\text{N}_2\text{O}$ 中,利用带有预浓缩装置的 MAT253 同位素质谱仪<sup>[52]</sup>进行 $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  在线测定, $\delta^{18}\text{O}$ 测定值需要通过标准样品分馏校正计算。反硝化细菌法的优点是可在常温常压下进行,利用酶的专一性只转化  $\text{NO}_3^-$  为 $\text{N}_2\text{O}$ ,简化了样品预处理过程,缩短了分析时间,同时减少了所需样品量。但是,该方法细菌培养周期长,而且培养过程中可能会受样品毒性干扰,导致测试结果偏离实际值。这些方法的建立,为我国土壤、水体  $\text{NO}_3^-$  中 $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$ 双同位素溯源及氮循环研究提供了技术条件。

### 2.2 不同 $\text{NO}_3^-$ 污染源的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值

本文将我国水体  $\text{NO}_3^-$  污染源大致分为大气降水、土壤、凋落物中的  $\text{NO}_3^-$  以及粪肥与污水、大气降水及化肥中铵根、化肥中  $\text{NO}_3^-$  等 6 种来源(图 2)。大气氮沉降由于受到各种化学反应及人为污染来源的影响, $\delta^{15}\text{N}$ 的典型值域范围较广,为  $-9\text{‰} \sim 9\text{‰}$ 。其中,大气降水  $\text{NO}_3^-$  中 $\delta^{15}\text{N}$ 的典型值域为  $-3\text{‰} \sim 7\text{‰}$ <sup>[28,53~59,60~62]</sup>,而铵根 $\delta^{15}\text{N}$ 为  $-9\text{‰} \sim 9\text{‰}$ <sup>[28,57,60,62,63]</sup>。与国外文献研究得出的大气氮沉降 $\delta^{15}\text{N}$ 值( $-13\text{‰} \sim 13\text{‰}$ )<sup>[19,64]</sup>相比较,我国大气氮沉降 $\delta^{15}\text{N}$ 典型值域较窄。粪肥与污水因在储存、处理等过程中受到氨挥发、硝化作用影响, $\delta^{15}\text{N}$ 值较高,其典型值域为  $3\text{‰} \sim 17\text{‰}$ <sup>[25,26,58,65~76,80]</sup>。这与国外研究得出的粪肥及污水中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值( $5\text{‰} \sim 25\text{‰}$ 、 $4\text{‰} \sim 19\text{‰}$ )较为接近。我国土壤 $\delta^{15}\text{N}$ 值的典型值域为  $3\text{‰} \sim 8\text{‰}$ <sup>[58,66~69,73~78]</sup>,而国外文献报道的土壤 $\delta^{15}\text{N}$ 值为  $0 \sim 8\text{‰}$ ,其下限较国内的研究结果要高。这可能与土壤深度、植被类型、气候以及土壤中有有机质矿化、硝化作用的影响而不同。山东省及重庆青木关流域凋落物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为  $-4\text{‰} \sim 7\text{‰}$ <sup>[75,78]</sup>,这与我们大气降水的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较为接近。来自于大气  $\text{N}_2$  固定

的氮肥(尿素、硝态氮肥、铵态氮肥)因在氮固定作用过程中分馏作用较小,各种化肥之间 $\delta^{15}\text{N}$ 值差异不大. 化肥中 $\text{NO}_3^-$ 和铵根中 $\delta^{15}\text{N}$ 的典型值域分别为 $-2\text{‰} \sim 4\text{‰}$ <sup>[55,58,67,70,73~76,79]</sup>、 $-4\text{‰} \sim 2\text{‰}$ <sup>[75,79]</sup>,这与国外化肥中 $\delta^{15}\text{N}$ 值( $-6\text{‰} \sim 6\text{‰}$ )相比值域较小.



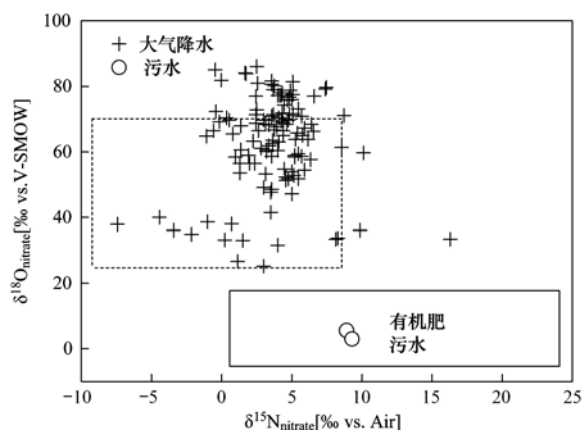
NP: 大气降水  $\text{NO}_3^-$  [28,53~59,60~62], SM: 污水与粪肥 [25,26,58,65~76,80], SN: 土壤氮 [58,66~69,73~78], LF: 凋落物 [75,78], APF: 大气降水及化肥中铵根 [28,54,57,58,60,62,63,75,79], NF: 化肥中  $\text{NO}_3^-$  [55,58,67,70,73~76,79]

图2 中国不同  $\text{NO}_3^-$  来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 值

Fig. 2 Box plots of  $\delta^{15}\text{N}$  values of  $\text{NO}_3^-$  from various sources in domestic

图3 为中国大气降水及污水两种污染源  $\text{NO}_3^-$  的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布. 从中可以看出,我国大气氮沉降 $\delta^{15}\text{N}$ 值域与国外献中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值 $-10\text{‰} \sim 8\text{‰}$ <sup>[15,19,21]</sup>差别不大,但 $\delta^{18}\text{O}$ 值存在较大差异. Kendall<sup>[19]</sup>通过对全球不同地区大气降水  $\text{NO}_3^-$   $\delta^{18}\text{O}$ 值的综合分析表明,大气降水  $\text{NO}_3^-$  的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $25\text{‰} \sim 70\text{‰}$ ,而我国大气氮沉降 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布在 $20\text{‰} \sim 90\text{‰}$ 之间,其上限值高于 Kendall 的研究结果. 图3也显示,我国污水中 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值与大气氮沉降的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布区间明显不同,可以用来区分水体中来自该2种污染源的  $\text{NO}_3^-$  来源. 目前还鲜见我国对其他  $\text{NO}_3^-$  污染源的 $\delta^{18}\text{O}$ 值的相关研究报道.

目前我国对水体  $\text{NO}_3^-$  不同污染源的研究样本量还较少. 图3 中大气降水 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 特征值主要引用自广州、华北平原及贵阳地区大气降水的研究文献. 对不同来源  $\text{NO}_3^-$  的 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值的数据主要来自我国少数几个区域的研究结果,且鲜有对 $\delta^{18}\text{O}$ 特征值的报道. 这些污染源 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 特征值还不能代表全国的特征,未来研究还需要对不同区域的污染源进行针对性的分析,提高对我国不同区域水体  $\text{NO}_3^-$  溯源和贡献率评价的代表性和



图中虚线、实线分别表示国外文献报道的大气降水及有机肥与污水的  $\text{NO}_3^-$  来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值,数据引自文献[55,59,63]

图3 中国大气氮沉降及污水中  $\text{NO}_3^-$  来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值

Fig. 3 The  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  values of nitrate in atmospheric nitrogen and sewage in domestic

准确性.

## 2.3 应用 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 示踪水体 $\text{NO}_3^-$ 来源

我国主要在西南岩溶地区、东南地区、华北平原及西北干旱地区开展了 $\delta^{15}\text{N}$ 示踪水体  $\text{NO}_3^-$  的污染来源研究(表1),而对 $\delta^{18}\text{O}$ 示踪技术应用相对较少.

通过对已有研究结果的综合分析表明,我国城市生态系统地下水  $\text{NO}_3^-$  的 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值为 $3\text{‰} \sim 26\text{‰}$ ,判断其  $\text{NO}_3^-$  主要来源于城市生活污水及工厂废水(表1). 通过对多地区利用 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素示踪并结合区域土地利用类型调查数据发现,生活污水是城市生态系统主要的  $\text{NO}_3^-$  污染来源<sup>[84,93]</sup>,而污水中的反硝化过程也成为重要的来源<sup>[26]</sup>. 农田生态系统地下水  $\text{NO}_3^-$  的 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值为 $-2\text{‰} \sim 20\text{‰}$ ,表明其水体  $\text{NO}_3^-$  可能主要来自生活污水及农田施用化肥与粪肥(表1). 在农田生态系统中,化肥、农家肥及污水灌溉是地下水  $\text{NO}_3^-$  的主要污染源<sup>[54,55,69,87]</sup>,同时居住区还存在点源污染,如化粪池等对地下水造成污染.

随着人类生产、生活活动影响的日渐加强,地下水  $\text{NO}_3^-$  污染来源也发生变化. 张翠云等<sup>[68]</sup>根据石家庄市地下水  $\text{NO}_3^-$  的含量与 $\delta^{15}\text{N}$ 值,认为与1991年相比,2001年地下水  $\text{NO}_3^-$  主要来源已由当时矿化的土壤有机氮变为现在的动物粪便或污水. 同时,地下水  $\text{NO}_3^-$  污染来源还可能受到土地利用方式、季节变化及地下水水位埋深的影响. Liu等<sup>[26]</sup>在贵阳市地下水研究发现,冬季地下水中  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$

较低,夏季地下水中  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  较高,结合  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  信息,发现夏季城郊地下水  $\text{NO}_3^-$  主要来源于化肥和含氮有机物的硝化作用. 应用  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  同位素对常州地区地下水氮的污染来源的研究,发现潜水和

微承压水中  $\text{NO}_3^-$  主要来自厩肥和污水,而中深层承压水  $\text{NO}_3^-$  主要来源于早期形成时的大气降水<sup>[85]</sup>,表明随着地下水水位埋深的变化,水体  $\text{NO}_3^-$  污染来源也发生变化.

表 1 中国不同生态系统水体  $\text{NO}_3^-$  的  $\delta^{15}\text{N}$  特征值

Table 1 The  $\delta^{15}\text{N}$  values of water nitrate under different ecosystems in China

| 生态系统 | 地表水                            |             | 地下水                            |             | 文献                                               |
|------|--------------------------------|-------------|--------------------------------|-------------|--------------------------------------------------|
|      | $\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$ | 可能来源        | $\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$ | 可能来源        |                                                  |
| 城市   | -3 ~ 23                        | 生活污水、工厂废水   | 3 ~ 26                         | 生活污水、工厂废水   | [54, 67 ~ 70, 76, 77, 80, 82, 88 ~ 90]           |
| 农田   | 1 ~ 18                         | 化肥、粪肥       | -2 ~ 20                        | 化肥、粪肥、土壤有机氮 | [24 ~ 26, 55, 65 ~ 67, 73 ~ 75, 81, 83 ~ 87, 91] |
| 森林   | 0 ~ 7                          | 大气氮沉降、土壤有机氮 | 0 ~ 4                          | 大气氮沉降、土壤有机氮 | [53, 92]                                         |

我国应用  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  对在地表水  $\text{NO}_3^-$  来源的研究也取得了一定进展. 城市生态系统地表水  $\text{NO}_3^-$   $\delta^{15}\text{N}$  特征值为 -3‰ ~ 23‰, 判断其  $\text{NO}_3^-$  主要来自城市生活污水及工厂废水(表 1). 农田生态系统地表水  $\text{NO}_3^-$  的  $\delta^{15}\text{N}$  特征值为 1‰ ~ 18‰, 表明农田生态系统水体  $\text{NO}_3^-$  可能主要来自生活污水及农田施用化肥与粪肥(表 1). 森林生态系统地表水、地下水  $\text{NO}_3^-$  的  $\delta^{15}\text{N}$  特征值分别为 0‰ ~ 7‰、0‰ ~ 4‰(表 1). 因为森林生态系统受人类活动干扰较小,其地表水、地下水水体  $\text{NO}_3^-$  污染来源主要是土壤有机氮及大气氮沉降.

地表水中  $\text{NO}_3^-$  的来源随时空变化而异,与周边土地利用方式、当地农作物种类及施肥、季节变化等因素密切相关. 邢光熹等<sup>[71]</sup>应用  $\delta^{15}\text{N}$  对太湖地区河水、湖水  $\text{NO}_3^-$  的来源进行了研究,结果发现,河水主要来自城镇生活污水、农村人畜排泄物和某些工厂含氮污水的直接排放;湖水氮的污染除从河流输入的污水外,大规模的湖面围网养殖,饵料的投入也是湖水的氮污染源之一. 对北京市城区内水体  $\text{NO}_3^-$  的同位素示踪研究表明,上游土地利用方式主要为公园和绿地,水体  $\text{NO}_3^-$  主要来自土壤有机氮及大气氮沉降,而下游随着居住用地及商业用地面积增加,  $\text{NO}_3^-$  污染来源则主要为居民生活污水及工业废水<sup>[89]</sup>. 对我国长江<sup>[25]</sup>及黄河<sup>[94]</sup>  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  双同位素示踪研究发现,长江流域水体  $\text{NO}_3^-$  主要受土壤有机氮及城市生活污水的影响,并且受季节变化的影响;黄河上游水体  $\text{NO}_3^-$  污染来源主要是粪肥和污水,而中下游则同时受到粪肥、污水及无机化肥的影响. 通过对太湖流域水体  $\text{NO}_3^-$  污染来源的同位素研究发现,雨季水体  $\text{NO}_3^-$  主要来自大气降水,而在毗邻城市的水体其  $\text{NO}_3^-$  主要受城市生活污水的影响<sup>[59]</sup>. 此外,反硝化过程及多种污染来源的混合过程也可能影响地表水  $\text{NO}_3^-$  <sup>[24, 95]</sup>.

上述研究表明,城市水体  $\text{NO}_3^-$  污染来源主要为城市生活污水及工业废水,而农村居民生活污水及农业生产中施用的化肥及动物粪肥已经成为我国农村水体  $\text{NO}_3^-$  污染的重要来源. 因此,未来城市和农村水体  $\text{NO}_3^-$  污染治理应采取不同的措施. 城市应提高污水排放标准,并对居民生活垃圾进行及时、集中处理,防止垃圾渗漏液造成水体污染. 对农村而言,改善农业生产措施,提高肥料利用效率则是改善农村水环境的关键.

3 展望

3.1 分析方法的改进与完善

由于离子交换- $\text{AgNO}_3$  法样品预处理过程相对复杂,部分环节容易引起同位素分馏,从而影响测定结果的精确性. 另外,由于该种处理方法所用  $\text{Ag}_2\text{O}$  价格高,也限制了该方法的使用. Xing 等<sup>[96]</sup>将蠕动泵与树脂柱相连,简化了反应步骤,提高了分析效率,降低了  $\text{Ag}_2\text{O}$  用量,而原来的测试精度未受影响. 进行该方法  $\text{Ag}_2\text{O}$  回收再利用的研究,将有利于该方法的普及. 同时加强离子交换- $\text{AgNO}_3$  预处理各环节的质量控制,减少实验过程中的分馏效应,提高实验精度,能有效保证水体  $\text{NO}_3^-$  溯源研究.

反硝化细菌法在国际上受到广泛的关注,人们仍然在研究如何提高该方法的精度和分析效率<sup>[97]</sup>. 目前我国细菌反硝化法应用较少. 这可能与该方法要求同位素分析技术与微生物转化技术相结合有关. 若能简化反硝化细菌法的操作过程,提高该方法的自动化过程,将有利于该方法在中国的普及和应用. 此外,Huber 等<sup>[98]</sup>于 2011 年提出利用有机溶剂提取水中的  $\text{NO}_3^-$  并最后转化成  $\text{BaNO}_3$  来进行同位素的测定,将来有望在国内开展相关研究.

目前我国  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  的分析方法,都是采用质谱仪的固体或气体模式进行分析. 近来国际上已有

利用反硝化细菌将土壤浸提液、土壤溶液、降水、海水等样品中的  $\text{NO}_3^-$  转化成  $\text{N}_2\text{O}$  后, 利用气相色谱-质谱仪获得  $\delta^{15}\text{N}$  值<sup>[99]</sup>。由于气相色谱-质谱仪在实验室中比同位素质谱仪更加普及, 有利于  $\delta^{15}\text{N}$  在氮循环过程中的广泛应用。如果建成反硝化细菌法-气相色谱-质谱仪分析  $\delta^{15}\text{N}$  值的方法, 将会促进  $\delta^{15}\text{N}$  在我国土壤、降水、海水中氮循环过程的深入研究。

### 3.2 加强对 $\text{NO}_3^-$ 来源及贡献率的定量研究

目前, 我国地表水、地下水水体  $\delta^{15}\text{N}$  研究表明, 污水、有机肥、农业水产养殖对水体  $\text{NO}_3^-$  污染产生严重的影响, 但是对不同污染源的来源比例拆分、季节动态研究相对较少。应用  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  双同位素示踪技术, 将提高我国水体  $\text{NO}_3^-$  污染来源比例评价的定量化水平, 为我国地表水、地下水管理提供依据。中国生态系统网络自 2004 年以来, 在全国典型生态系统开展地表水、地下水  $\text{NO}_3^-$  的季节动态监测与评价工作, 为应用  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  双稳定同位素示踪技术定量评价  $\text{NO}_3^-$  不同来源的比例、季节动态提供了基础。未来依据中国生态系统网络的典型流域, 结合水体  $\text{NO}_3^-$  的  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  值、水化学分析技术, 研究土壤、水体  $\text{NO}_3^-$  循环与转化过程, 对水环境管理具有重要的应用价值。

#### 参考文献:

- [1] Macilwain C. US report raises fears over nitrate levels in water [J]. *Nature*, 1995, **377**(6544): 4.
- [2] Moffat A S. Global nitrogen overload problem grows critical [J]. *Science*, 1998, **279**(5353): 988-989.
- [3] 王道涵, 梁成华. 农业磷素流失途径及控制方法研究进展 [J]. *土壤与环境*, 2002, **11**(2): 183-188.
- [4] Hu K L, Huang Y F, Li H, *et al.* Spatial variability of shallow ground water level, electrical conductivity and nitrate concentration, and risk assessment of nitrate contamination in North China Plain [J]. *Environment International*, 2005, **31**(6): 896-903.
- [5] 徐志伟, 张心昱, 孙晓敏, 等. 2004~2009 年我国典型陆地生态系统地下水硝态氮评价 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(10): 2827-2833.
- [6] 刑光熹, 施书莲, 杜丽娟, 等. 苏州地区水体氮污染状况 [J]. *土壤学报*, 2001, **38**(4): 540-546.
- [7] 徐宁, 段舜山, 林秋奇, 等. 广东大中型供水水库的氮污染与富营养化分析 [J]. *生态学杂志*, 2004, **23**(3): 63-67.
- [8] Petitta M, Fracchiolla D, Aravena R, *et al.* Application of isotopic and geochemical tools for the evaluation of nitrogen cycling in an agricultural basin, the Fucino Plain, Central Italy [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, **372**(1-4): 124-135.
- [9] Andrade A I A S S, Stigter T Y. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use [J]. *Agricultural Water Management*, 2009, **96**(12): 1751-1765.
- [10] Wang D S. Basis for the use of nitrogen isotopes to identify nitrogen contamination of groundwater [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 1997, **18**(2): 220-223.
- [11] Li S L, Liu C Q, Xiao H Y. Microbial effect on nitrogen cycle and nitrogen isotope fractionation on the earth's surface -a review [J]. *Geology Geochemistry*, 2002, **30**(4): 40-45.
- [12] Chen F J, Li X H, Jia G D. The application of nitrogen and oxygen isotopes in the study of nitrate in rivers [J]. *Advances in Earth Science*, 2007, **22**(12): 1251-1257.
- [13] 孙明辉. 水体硝态氮稳定同位素分析方法研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008. 7-10.
- [14] Yu Z M. Effect of different nitrogen pools on nitrogen isotopic fractionation during the uptake by marine microalgae [J]. *Oceanologia Etlimnologia Sinica*, 2004, **35**(6): 524-529.
- [15] Stögbauer A, Strauss H, Arndt J, *et al.* Rivers of North-Rhine Westphalia revisited: Tracing changes in river chemistry [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, **23**(12): 3290-3304.
- [16] Amberger A, Schmidt H L. Natürliche isotopengehalte von nitraten als Indikatoren für dessen Herkunft [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, **51**(10): 2699-2705.
- [17] Böettcher 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.
- [18] Silva S R, Kendall C, Wilkison D H, *et al.* A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios [J]. *Journal of hydrology*, 2000, **228**(1-2): 22-36.
- [19] 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. 519-576.
- [20] Harrington R R, Kennedy B P, Chamberlain C P, *et al.*  $^{15}\text{N}$  enrichment in agricultural catchments: field patterns and applications to tracking Atlantic salmon (*Salmo salar*) [J]. *Chemical Geology*, 1998, **147**(3-4): 281-294.
- [21] 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): 159-1170.
- [22] Savard M M, Somers G H, Smimoff A, *et al.* Nitrate isotopes unveil distinct seasonal N-sources and the critical role of crop residues in groundwater contamination [J]. *Journal of Hydrology*, 2010, **381**(1-2): 134-141.
- [23] Sugimoto R, Kasai A, Miyajima T, *et al.* Modeling phytoplankton production in Ise Bay, Japan: Use of nitrogen isotopes to identify dissolved inorganic nitrogen sources [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2010, **86**(3): 450-466.

- [24] Chen F J, Jia G D, Chen J Y. Nitrate sources and watershed denitrification inferred from nitrate dual isotopes in the Beijing River, south China [J]. *Biogeochemistry*, 2009, **94**(2): 163-174.
- [25] Li S L, Liu C Q, Li J, *et al.* Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang River, China using a nitrogen and oxygen isotopic approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(5): 1573-1578.
- [26] Liu C Q, Li S L, Lang Y C, *et al.* Using  $\delta^{15}\text{N}$ - and  $\delta^{18}\text{O}$ -values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, southwest China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(22): 6928-6933.
- [27] Kaown D, Koh D C, Mayer B, *et al.* Identification of nitrate and sulfate sources in groundwater using dual stable isotope approaches for an agricultural area with different land use (Chuncheon, mid-eastern Korea) [J]. *Agriculture Ecosystem & Environment*, 2009, **132**(3-4): 223-231.
- [28] Jia G D, Chen F J. Monthly variations in nitrogen isotopes of ammonium and nitrate in wet deposition at Guangzhou, south China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(19): 2309-2315.
- [29] Durka W, Schulze E D, Gebauer G, *et al.* Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  measurements [J]. *Nature*, 1994, **372**(6508): 765-767.
- [30] Oelmann Y, Kreutziger Y, Bol R, *et al.* Nitrate leaching in soil: Tracing the  $\text{NO}_3^-$  sources with the help of stable N and O isotopes [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, **39**(12): 3024-3033.
- [31] Billy C, Billen G, Sebilo M, *et al.* Nitrogen isotopic composition of leached nitrate and soil organic matter as an indicator of denitrification in a sloping drained agricultural plot and adjacent uncultivated riparian buffer strips [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2010, **42**(1): 108-117.
- [32] Choi W J, Han G H, Lee S M, *et al.* Impact of land-use types on nitrate concentration and  $\text{d}^{15}\text{N}$  in unconfined ground water in rural areas of Korea [J]. *Agriculture Ecosystem & Environment*, 2007, **120**(2-4): 259-268.
- [33] Min J H, Yun S T, Kim K, *et al.* Nitrate contamination of alluvial ground waters in the Nakdong River basin, Korea [J]. *Journal of Geosciences*, 2002, **6**(1): 35-46.
- [34] Koh D C, Mayer B, Lee K S, *et al.* Land-use controls on sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area revealed by multiple environmental tracers [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, **118**(1-2): 62-78.
- [35] Deutsch B, Mewes M, Liskow I, *et al.* Quantification of diffuse nitrate inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, **37**(10): 1333-1342.
- [36] Voss M, Deutsch B, Elmgren R, *et al.* Sources identification of nitrate by means of isotopic tracers in the Baltic Sea catchments [J]. *Biogeosciences*, 2006, **3**(4): 663-676.
- [37] Moore J W, Semmens B X. Incorporating uncertainty and prior information into stable isotope mixing models [J]. *Ecology Letters*, 2008, **11**(5): 470-480.
- [38] Fukada T, Hiscock K M, Dennis P F, *et al.* A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site [J]. *Water Research*, 2003, **37**(13): 3070-3078.
- [39] Fukada T, Hiscock K M, Dennis P F. A dual-isotope approach to the nitrogen hydrochemistry of an urban aquifer [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, **19**(5): 709-719.
- [40] 周爱国, 蔡鹤生, 刘存富. 硝酸盐中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的测试新技术及其在地下水氮污染防治研究中的进展[J]. *地质科技情报*, 2001, **20**(4): 94-98.
- [41] 周爱国, 陈银琢, 蔡鹤生, 等. 水环境硝酸盐氮污染研究新方法 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 相关法[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2003, **28**(2): 219-224.
- [42] 杨琰, 蔡鹤生, 刘存富, 等. 地下水中 $\text{NO}_3^-$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素测试新技术——密封石英管燃烧法[J]. *水文地质工程地质*, 2005, (2): 20-24.
- [43] 肖化云, 刘丛强. 水样氮同位素分析预处理方法的研究现状与进展[J]. *岩矿测试*, 2001, **20**(2): 125-130.
- [44] 肖化云, 刘丛强. 水样硝酸盐氮同位素分析预处理方法探讨[J]. *岩矿测试*, 2002, **21**(2): 105-108.
- [45] 张翠云, 钟佐, 沈照理. 地下水硝酸盐中氧同位素研究进展[J]. *地学前缘*, 2003, **10**(2): 289-291.
- [46] 贾小妨, 李玉中, 徐春英, 等. 水样硝酸盐离子交换色层法氮、氧同位素分析预处理条件试验[J]. *中国农学通报*, 2010, **26**(16): 99-102.
- [47] 马传明, 赵丽华, 刘存富, 等. 天然水中硝酸盐氮氧同位素测试技术研究进展[J]. *工程勘察*, 2010, (7): 37-41.
- [48] Sigman D M, Casciotti K L, Andreani M, *et al.* A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, **73**(17): 4145-4153.
- [49] Casciotti K L, Sigman D M, Hastings M G, *et al.* Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, **74**(19): 4905-4912.
- [50] 张翠云, 张俊霞, 马琳娜, 等. 硝酸盐氮氧同位素反硝化细菌法测试研究[J]. *地球科学进展*, 2010, **25**(4): 360-364.
- [51] 张翠云, 张俊霞, 马琳娜, 等. 硝酸盐氮同位素反硝化细菌法测试技术的建立[J]. *核技术*, 2011, **34**(3): 237-240.
- [52] 曹亚澄, 孙国庆, 韩勇, 等. 大气浓度下 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 中氮、碳和氧稳定同位素比值的质谱测定[J]. *土壤学报*, 2008, **45**(2): 249-258.
- [53] Jiang Y J, Wu Y X, Yuan D X. Human impacts on karst groundwater contamination deduced by coupled nitrogen with strontium isotopes in the Nandong underground river system in Yunnan, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(20): 7676-7683.
- [54] 杨琰, 蔡鹤生, 刘存富, 等.  $\text{NO}_3^-$ 中 $^{15}\text{N}$ 和 $^{18}\text{O}$ 同位素新技术

- 在岩溶地区地下水氮污染研究中的应用——以河南林州食管癌高发区研究为例[J]. 中国岩溶, 2004, **23**(3): 206-212.
- [55] 王松, 裴建国, 梁建宏. 利用氮氧同位素研究桂林寨底地下河硝酸盐来源[J]. 地质灾害与环境保护, 2010, **21**(4): 54-56, 81.
- [56] 陈法锦, 贾国东, 陈建芳, 等. 广州夏季雨水硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 变化特征[J]. 地球化学, 2010, **39**(2): 154-158.
- [57] 肖化云, 刘丛强, 李思亮. 贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素地球化学特征[J]. 地球化学, 2003, **32**(3): 248-254.
- [58] 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: 中科院地球化学研究所, 2005. 72-89.
- [59] Townsend-Small A, McCarthy M J, Brandes J A, *et al.* Stable isotopic composition of nitrate in Lake Taihu, China, and major inflow rivers [J]. *Hydrobiologia*, 2007, **581**(1): 135-140.
- [60] Zhang Y, Liu X J, Fmangmeier A, *et al.* Nitrogen inputs and isotopes in precipitation in the North China Plain [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(7): 1436-1448.
- [61] Fang Y T, Koba K, Wang X M, *et al.* Anthropogenic imprints on nitrogen and oxygen isotopic composition of precipitation nitrate in a nitrogen-polluted city in southern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(3): 1313-1325.
- [62] 肖化云, 刘丛强. 大气环境氮同位素示踪及生物监测[J]. 地学前缘, 2010, **17**(2): 417-424.
- [63] Xie Y X, Xing G X, Yan X Y, *et al.* Source of nitrogen in wet deposition to a rice agroecosystem at Tai lake region [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(21): 5182-5192.
- [64] Hübner H. Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere [A]. In: Fritz P, Fontes J C (Eds.). *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1986.
- [65] 肖化云, 刘丛强. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流水季节性氮污染[J]. 地球与环境, 2004, **32**(1): 71-75.
- [66] 张翠云, 张胜, 马琳娜, 等. 污灌区地下水硝酸盐污染来源的氮同位素示踪[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2012, **37**(2): 350-356.
- [67] 邢萌, 刘卫国, 胡婧. 浐河、涝河河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪[J]. 环境科学, 2010, **31**(10): 2305-2310.
- [68] 张翠云, 张胜, 李政红, 等. 利用氮同位素技术识别石家庄市地下水硝酸盐污染源[J]. 地球科学进展, 2004, **19**(2): 183-191.
- [69] 张翠云, 王昭, 程旭学. 张掖市地下水硝酸盐污染源的氮同位素研究[J]. 干旱区资源与环境, 2004, **18**(1): 79-85.
- [70] 金赞芳. 城市(杭州)地下水污染源解析与修复技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004. 58.
- [71] 邢光熹, 曹亚澄, 施书莲, 等. 太湖地区水体氮的污染源和反硝化[J]. 中国科学(B 辑): 化学, 2001, **31**(2): 130-137.
- [72] 朱琳, 苏小四. 地下水硝酸盐中氮、氧同位素研究现状及展望[J]. 世界地质, 2003, **22**(4): 396-403.
- [73] 李思亮, 刘丛强, 李军, 等. 黔南小流域硝酸盐同位素特征与植被覆盖间的联系[A]. 见: 中国矿物岩石地球化学学会第 12 届学术年会论文集[C]. 2009.
- [74] 张丽娟, 巨晓棠, 刘辰琛, 等. 北方设施蔬菜种植区地下水硝酸盐来源分析——以山东省惠民县为例[J]. 中国农业科学, 2010, **43**(21): 4427-4436.
- [75] 贾小妨. 山东省地下水硝酸盐分布规律及溯源研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2010. 21-28.
- [76] 李思亮, 刘丛强, 肖化云, 等.  $\delta^{15}\text{N}$  在贵阳地下水氮污染来源和转化过程中的辨识应用[J]. 地球化学, 2005, **34**(3): 257-262.
- [77] 邵益生, 纪衫. 应用氮同位素方法研究污灌对地下水氮污染的影响[J]. 工程勘察, 1992, (4): 37-41.
- [78] 汪智军. 青木关岩溶流域水-土系统碳氮同位素特征研究[D]. 重庆: 西南大学, 2011. 44, 69-73.
- [79] Cao Y C, Sun G Q, Xing G X, *et al.* Natural abundance of  $\delta^{15}\text{N}$  in main N-containing chemical fertilizers of China [J]. *Pedosphere*, 1991, **1**(4): 377-382.
- [80] 李思亮, 刘丛强. 贵阳地下水硝酸盐氧同位素特征及应用[J]. 中国岩溶, 2006, **25**(2): 108-111.
- [81] 汪智军, 杨平恒, 旷颖仑, 等. 基于 $^{15}\text{N}$ 同位素示踪技术的地下河硝态氮来源时空变化特征分析[J]. 环境科学, 2009, **30**(12): 3548-3554.
- [82] 赵新锋, 陈法锦, 陈建耀, 等. 城市地下水硝酸盐污染及其成因分析——以珠海香洲区为例[J]. 水文地质与工程地质, 2008, (3): 87-92.
- [83] 陈惟财, 陈伟琪, 张珞平, 等. 九龙江流域地表水中硝酸盐来源辨析[J]. 环境科学, 2008, **29**(6): 1484-1487.
- [84] Jin Z F, Wang F E, Chen Y X, *et al.* Nitrate pollution of groundwater in urban area [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, **41**(2): 252-258.
- [85] 吴登定, 姜月华, 贾军远, 等. 运用氮、氧同位素技术判别常州地区地下水氮污染源[J]. 水文与工程地质, 2006, **33**(3): 11-15.
- [86] Zhang X Y, Xu Z W, Sun X M, *et al.* Nitrate in shallow groundwater in typical agricultural and forest ecosystems in China, 2004-2010 [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(5): 1007-1014.
- [87] 张翠云, 张胜, 李政红, 等. 滹沱河上游区地表水和地下水同位素特征[J]. 干旱区资源与环境, 2008, **22**(5): 160-164.
- [88] 刘君, 陈宗宇. 利用稳定同位素追踪石家庄市地下水中的硝酸盐来源[J]. 环境科学, 2009, **30**(6): 1602-1607.
- [89] Ren Y F, Xu Z W, Zhang X Y, *et al.* Nitrogen pollution and source identification of urban ecosystem surface water in Beijing [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2014, **8**(1): 106-116.
- [90] 岳甫军, 李军, 刘小龙, 等. 利用氮同位素技术探讨天津地表水氮污染[J]. 生态学杂志, 2010, **29**(7): 1403-1408.
- [91] 邢萌, 刘卫国. 西安浐河、灞河硝酸盐氮同位素特征及污染源示踪探讨[J]. 地球学报, 2008, **29**(6): 783-789.
- [92] Koba K, Fang Y T, Mo J M, *et al.* The  $^{15}\text{N}$  natural abundance

- of the N lost from an N-saturated subtropical forest in southern China [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2012, **117**(G2); doi: 10.1029/2010JG001615.
- [93] Jin Z F, Chen Y X, Wang F E, *et al.* Detection of nitrate sources in urban groundwater by isotopic and chemical indicators, Hangzhou City, China [J]. *Environmental Geology*, 2004, **45**(7): 1017-1024.
- [94] Liu T, Wang F, Michalski Greg, *et al.* Using  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ , and  $^{18}\text{O}$  to determine nitrate sources in the Yellow River, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(23): 13412-13421.
- [95] Chen Z X, Yu L, Liu W G, *et al.* Nitrogen and oxygen isotopic compositions of water-soluble nitrate in Taihu Lake water system, China: implication for nitrate sources and biogeochemical process [J]. *Environmental Earth Science*, 2014, **71**(1): 217-223.
- [96] Xing M, Liu W G. An improved method of ion exchange for nitrogen isotope analysis of water nitrate [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, **686**(1-2): 107-114.
- [97] McIlvin M R, Casciotti K L. Technical Updates to the Bacterial Method for Nitrate Isotopic Analyses [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, **83**(5): 1850-1856.
- [98] Huber B, Bernasconi S M, Luster J, *et al.* A new isolation procedure of nitrate from freshwater for nitrogen and oxygen isotope analysis [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, **25**(20): 3056-3062.
- [99] Isobe K, Suwa Y, Ikutani J, *et al.* Analytical techniques for quantifying  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  of nitrate, nitrite, total dissolved nitrogen and ammonium in environmental samples using a gas chromatograph equipped with a quadrupole mass spectrometer [J]. *Microbes and Environments*, 2011, **26**(1): 46-53.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                               |                                                                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM <sub>10</sub> ) During a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China .....                                | LIU Qing-yang, LIU Yan-ju, ZHAO Qiang, <i>et al.</i> (2843)         |
| Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles During Haze Weather in Hangzhou .....                                                                                                                         | CHEN Qiu-fang, SUN Zai, XIE Xiao-fang (2851)                        |
| Effect of Meteorological Factors on Characteristics of PCDD/F Pollution in Guangzhou .....                                                                                                                    | DU Guo-yong, SU Yuan, REN Ming-zhong, <i>et al.</i> (2857)          |
| Atmospheric CO <sub>2</sub> Data Filtering Method and Characteristics of the Molar Fractions at the Longfengshan WMO/GAW Regional Station in China .....                                                      | LUAN Tian, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (2864)       |
| Influence of Atmospheric Transport on Air Pollutant Levels at a Mountain Background Site of East China .....                                                                                                  | SU Bin-bin, XU Ju-yang, ZHANG Ruo-yu, <i>et al.</i> (2871)          |
| Determining the Concentration of Coating Solution Attaching to Honeycomb Denuder in Summer in Tianjin .....                                                                                                   | ZHANG Shi-jian, JI Ya-qin, ZHANG Lei-bo, <i>et al.</i> (2878)       |
| Characterization of Lead Size Distributions with Different Process in Lead-Zinc Smelter .....                                                                                                                 | LIANG Jun-ning, LI Wen-hui, GE Yi, <i>et al.</i> (2883)             |
| Effect of KI Modified Clay on Elemental Mercury Removal Efficiency .....                                                                                                                                      | SHEN Bo-xiong, CHEN Jian-hong, CAI Ji, <i>et al.</i> (2890)         |
| Characteristics of Odors and VOCs from Sludge Direct Drying Process .....                                                                                                                                     | CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (2897)           |
| Research of Early-warning Method for Regional Groundwater Pollution Based on Risk Management .....                                                                                                            | BAI Li-ping, WANG Ye-yao, GUO Yong-li, <i>et al.</i> (2903)         |
| Dynamic Response of Riverine Nitrate Flux to Net Anthropogenic Nitrogen Inputs in A Typical River in Zhejiang Province over the 1980-2010 Period .....                                                        | ZHANG Bai-fa, CHEN Ding-jiang (2911)                                |
| Research on the Influence of Urban Land Use Structure and Pattern on Nitrogen, Phosphorus of Wetland Water Environment in Xianlin New Town of Nanjing .....                                                   | CAI Chun-xiao, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2920)        |
| Profile Nutrient Distribution and Sedimentary Characteristics in Typical Marshes of Sanjiang Plain .....                                                                                                      | LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (2928)           |
| Source and Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil in Karst Underground River Basin .....                                                                                           | LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (2937)         |
| Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China .....                                                                                       | ZHANG Tao, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2944)         |
| Hydrogen and Oxygen Isotopes of Lake Water and Geothermal Spring Water in Arid Area of South Tibet .....                                                                                                      | XIAO Ke, SHEN Li-cheng, WANG Peng (2952)                            |
| Preliminary Research on the Feature of Dissolved Inorganic Carbon in Wulixia Reservoir in Summer, Guangxi, China .....                                                                                        | LIU Wen, PU Jun-bing, YU Shi, <i>et al.</i> (2959)                  |
| Distribution of Heavy Metals in Xiangsi River Valley of Tongling, China .....                                                                                                                                 | CHEN Li-wei, XU Xiao-chun, WANG Jun, <i>et al.</i> (2967)           |
| Volume Fraction of Gas Vesicle and Floating Characteristics of Cyanobacteria in Taihu Lake Under Different Pressures .....                                                                                    | WANG Wei, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2974)            |
| Degradation of Dimethyl Phthalate by Ti(IV)-catalyzed O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Under Acidic Conditions .....                                                                             | GAO Yan, SHEN Tong-dong, CHEN Yao, <i>et al.</i> (2980)             |
| Influence of Inorganic Ions and Humic Acid on the Removal of Pb(II) and Hg(II) in Water by Zero-Valent Iron .....                                                                                             | SHI Qiu-ling, ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2985)       |
| Synthesis of Hydroxyapatite/Magnetite/Zeolite Composite for Congo Red Removal from Aqueous Solution .....                                                                                                     | FANG Qiao, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2992)         |
| Corrosion of Stainless Steel 201, 304 and 316L in the Simulated Sewage Pipes Reactor .....                                                                                                                    | BAO Guo-dong, ZUO Jian-e, WANG Ya-jiao, <i>et al.</i> (3002)        |
| Experimental Study of Adhesion Properties Between Membrane Surface and Humic Acid During Microfiltration .....                                                                                                | WANG Lei, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (3007)              |
| Coating Modification of Anthracite Substrates in Vertical-flow Constructed Wetlands by LDHs Synthesized from Different Metal Compounds and the Nitrogen Removal Efficiencies .....                            | ZHANG Xiang-ling, GUO Lu, CHEN Jun-jie, <i>et al.</i> (3012)        |
| Atrazine Wastewater Treatment in a SPC Membrane-Aerated Genetically Engineered Microorganism Biofilm Reactor .....                                                                                            | LIU Chun, GONG Peng-fei, XIAO Tai-min, <i>et al.</i> (3018)         |
| Influencing Factors for Operational Performance of a Biofilm Reactor with Microbubble Aeration Using SPG Membrane .....                                                                                       | ZHANG Lei, ZHANG Ming, LIU Chun, <i>et al.</i> (3024)               |
| Variations in the Active Characteristics of Sludge During the Operation of an Aerobic Membrane Bioreactor and Their Effects on Membrane Fouling .....                                                         | CHEN Xuan, TANG Bing, ZHANG Zi, <i>et al.</i> (3031)                |
| Effects of Anaerobic Feeding Period on Nitrifying Granular .....                                                                                                                                              | LIU Wen-ru, YIN Fang-fang, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3038)     |
| Influencing Factors of Sludge Liquor Treatment in UASBB .....                                                                                                                                                 | LI Ya-feng, MA Chen-xi, ZHANG Chi (3044)                            |
| Background Values of As and Hg in Surface Dusts in the Vicinity of Kaifeng City and Their Application .....                                                                                                   | CHEN Yan-fang, MA Jian-hua, DONG Yun-wu, <i>et al.</i> (3052)       |
| Concentrations and Health Risks of Toxic Metals in Surface Dust in Kindergartens of Beijing .....                                                                                                             | DUAN Heng-yi, WU Ya-tao, WANG Jue, <i>et al.</i> (3060)             |
| Polychlorinated Biphenyls in House Dust at an E-waste Site and Urban Site in the Pearl River Delta, Southern China; Sources and Human Exposure and Health Risks .....                                         | ZHU Zhi-cheng, CHEN She-jun, DING Nan, <i>et al.</i> (3066)         |
| Responses of Soil Total Organic Carbon and Dissolved Organic Carbon to Simulated Nitrogen Deposition in Temperate Typical Steppe in Inner Mongolia, China .....                                               | QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (3073)            |
| Effects of Different Fertilizer Species on Carbon and Nitrogen Leaching in a Reddish Paddy Soil .....                                                                                                         | LIU Xi-yu, ZOU Jing-dong, XU Li-li, <i>et al.</i> (3083)            |
| Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Speciation of Exogenous Cu in an Acid Soil .....                                                                                                             | HUANG Guo-yong, FU Qing-ling, ZHU Jun, <i>et al.</i> (3091)         |
| Evaluation of Compounding EDTA and Citric Acid on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil .....                                                                                                         | YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min (3096)                           |
| Soil Biochemical Characteristics in Different Ecological Systems and Their Relationships with Soil Respiration and N <sub>2</sub> O Emission .....                                                            | CHEN Ling, FAN Hui, JIANG Jing-yang (3102)                          |
| Contribution of Different Processes in Wetland Soil N <sub>2</sub> O Production in Different Restoration Phases of the Yellow River Estuary, China .....                                                      | SUN Wen-guang, SUN Zhi-gao, GAN Zhuo-ting, <i>et al.</i> (3110)     |
| Effects of Combined Applications of Pig Manure and Chemical Fertilizers on CH <sub>4</sub> and N <sub>2</sub> O Emissions and Their Global Warming Potentials in Paddy Fields with Double-Rice Cropping ..... | WANG Cong, SHEN Jian-lin, ZHENG Liang, <i>et al.</i> (3120)         |
| Influence of Ozone on Snap Bean Under Ambient Air in Two Sites of Northern China .....                                                                                                                        | YUAN Xiang-yang, ZHANG Wei-wei, SUN Jing-song, <i>et al.</i> (3128) |
| Arbuscular Mycorrhizal Symbiosis Influences the Biological Effects of Nano-ZnO on Maize .....                                                                                                                 | WANG Wei-zhong, WANG Fa-yuan, LI Shuai, <i>et al.</i> (3135)        |
| Effect of Arbuscular Mycorrhizae on Growth, Heavy Metal Uptake and Accumulation of <i>Zenia insignis</i> Chun Seedlings .....                                                                                 | LI Xia, PENG Xia-wei, WU Song-lin, <i>et al.</i> (3142)             |
| Effects of Phosphorus-containing Substances on Arsenic Uptake by Rice .....                                                                                                                                   | LEI Ming, ZENG min, LIAO Bo-han, <i>et al.</i> (3149)               |
| Ecotoxicological Effect and Soil Environmental Criteria of the Heavy Metal Chromium(VI) .....                                                                                                                 | WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, WANG Wan-hua, <i>et al.</i> (3155)    |
| Promotion Effects of Vitamin B <sub>12</sub> on the Degradation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl by <i>Nostoc</i> PD-2 .....                                                                                       | LIU Jia-yu, XIAO Wen-feng, LU Li-ping, <i>et al.</i> (3162)         |
| Isolation, Identification and Characterization of a Diethylstilbestrol-degrading Bacterial Strain <i>Serratia</i> sp. ....                                                                                    | XU Ran-fang, SUN Min-xia, LIU Juan, <i>et al.</i> (3169)            |
| Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Crucian Carp and Exposure Estimation of Dietary Intake .....                                                                                           | WANG Jun-xia, WANG Chun-yan, LIU Li-li, <i>et al.</i> (3175)        |
| Cloning of Full-length cDNA of HMGR from <i>Gobiocypris rarus</i> and Analysis of Its Expression Profiles in Male Exposed to Pentachlorophenol .....                                                          | DENG Chuan, MAO Si-yu, XIONG Li, <i>et al.</i> (3183)               |
| Effects of Algae and Kaolinite Particles on the Survival of Bacteriophage MS2 .....                                                                                                                           | HE Qiang, WU Qing-qing, MA Hong-fang, <i>et al.</i> (3192)          |
| Adsorption Kinetics and Mechanism of Lead(II) on Polyamine-Functionalized Mesoporous Activated Carbon .....                                                                                                   | LI Kun-quan, WANG Yan-jin, YANG Mei-rong, <i>et al.</i> (3198)      |
| Influence of Biological Activated Carbon Dosage on Landfill Leachate Treatment .....                                                                                                                          | CUI Yan-rui, GUO Yan, WU Qing, <i>et al.</i> (3206)                 |
| Effect of Economic Structure Adjustment on Pollution Emission: A Case Study of COD .....                                                                                                                      | LI Ming-sheng, ZHOU Lei, CHEN Yuan-hang, <i>et al.</i> (3212)       |
| Reasons for the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China .....                                                                                                                                            | MA Lan, MAO Jian-su (3219)                                          |
| Discussion on Reduction Potential of CH <sub>4</sub> Emission Intensity for Early Off-take Practice of Grazing Yak .....                                                                                      | WANG Shi-ping, Andreas Wilkes, WANG Ya-yun, <i>et al.</i> (3225)    |
| Review of Dual Stable Isotope Technique for Nitrate Source Identification in Surface- and Groundwater in China .....                                                                                          | XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, YU Gui-rui, <i>et al.</i> (3230)          |

# 《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 汤鸿霄 陈吉宁 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)

2014年8月15日 第35卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 8 Aug. 15, 2014

|         |                                                                                                                                                                     |                  |    |                                                                                                                                                                                                                         |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 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)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清华大学环境学院                                                                                                                               | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>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<br>北京市2871信箱(海淀区双清路<br>18号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE )<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街16号<br>邮政编码:100717                                                                                                                             | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>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<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com                                                                                                | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>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<br>(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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行