

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值	王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏 (4393)
2015年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征	张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟 (4400)
北京市建筑类涂料 VOCs 排放清单编制技术方法及应用	邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊 (4408)
基于实测的建筑类涂料挥发性有机物 (VOCs) 含量水平及组分特征	高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓 (4414)
2014~2016年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析	王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (4422)
北京市大气环境 PM _{2.5} 和 PM ₁ 及其碳质组分季节变化特征及来源分析	樊啸辰, 郎建奎, 程水源, 王晓琦, 吕喆 (4430)
南京春季北郊地区大气 PM _{2.5} 中主要化学组分及碳同位素特征	周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰 (4439)
热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物	马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉 (4446)
杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系	王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧 (4457)
基于远程通讯技术的混动公交车 SCR 系统运行及 NO _x 排放特征	杨强, 胡馨遥, 黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟 (4463)
基于环境风险排序的流域优先污染物筛选	李奇峰, 吕永龙, 王佩, 张悦清 (4472)
重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福 (4479)
黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征	宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽 (4490)
脱甲河水系 N ₂ O 关键产生过程及氮素来源探讨	赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵 (4497)
生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响	王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成 (4505)
黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复	史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林 (4512)
城市黑臭水体的吸收特性分析	丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华 (4519)
岷江上游水体中 DOM 光谱特征的季节变化	范诗雨, 秦纪洪, 刘堰杨, 孙辉 (4530)
防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征	林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成 (4539)
基于 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的农业区地下河硝酸盐污染来源	盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇 (4547)
垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征	彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏 (4556)
铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为	梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强 (4565)
基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制	张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥 (4576)
AAO 工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性	李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪 (4584)
抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除	李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉 (4593)
磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧铁氨氧化菌对废水氨氮去除的影响	刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉 (4601)
海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能	杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉 (4612)
低温下 A ² /O-BAF 反硝化除磷脱氮特性	黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志 (4621)
O ₃ -BAC 深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析	张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅 (4628)
基于 MBR 不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析	吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中 (4636)
3 种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响	温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博 (4644)
硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制	张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧 (4653)
包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析	杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星 (4661)
中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析	尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红 (4670)
典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价	马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐 (4684)
秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响	黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅 (4694)
不同肥料施用对设施蔬菜地 NH ₃ 挥发和 N ₂ O 排放的影响	山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎 (4705)
施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响	田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠 (4717)
长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响	王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军 (4727)
典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征	陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶 (4735)
凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制	陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛 (4744)
天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果	刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏 (4752)
水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响	万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉 (4759)
窖水中微生物降解污染物的关键细菌	杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健 (4766)
砷氧化菌对胡敏酸络合 As(III) 的氧化作用	李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞 (4778)
海域高温油田 1 株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制	杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖 (4783)
1 株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌 <i>Zobellella</i> sp. B307 的分离及脱氮特性	白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岍然 (4793)
1 株镰刀菌属 KY123915 的分离及其对 17 β -雌二醇的降解特性	吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如 (4802)
氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响	李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提 (4809)
林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析	任省涛, 郭夏丽, 芦阿度, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩, 王连忠, 张宝宝 (4817)
DEP 对蚯蚓抗氧化酶系的影响及 DNA 损伤	平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军 (4825)
生活垃圾焚烧灰灰矿物学特性及重金属分布	李建陶, 曾鸣 (4834)
《环境科学》征订启事 (4429) 《环境科学》征稿简则 (4471) 信息 (4529, 4777, 4816)	

基于 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的农业区地下河硝酸盐污染来源

盛婷^{1,2}, 杨平恒^{1,2*}, 谢国文^{1,2}, 洪爱花³, 曹聪³, 谢世友^{1,2}, 时伟宇¹

(1. 西南大学地理科学学院, 岩溶环境重庆市重点实验室, 重庆 400715; 2. 自然资源部岩溶生态环境-重庆南川野外基地, 重庆 400715; 3. 重庆地质矿产勘查开发局南江水文地质工程地质队, 重庆市地下水资源利用与环境保护实验室, 重庆 401121)

摘要: 为研究岩溶区农业活动为主导的地下河流域硝酸盐污染来源, 于 2017 年 5 ~ 10 月每 24 d 左右对重庆青木关流域 6 个采样点进行监测, 利用 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素技术对示踪硝酸盐来源进行解译, 应用 IsoSource 模型计算出不同端元硝酸盐的贡献率. 结果表明: ① 青木关农业区地下河系统存在较大的硝酸盐污染风险, 大部分采样点出现不同程度 NO_3^- -N 浓度超标现象. ② 空间上, 青木关地下河中 NO_3^- -N 浓度整体呈现由上游向下游升高的趋势. 时间上, 上游鱼塘和岩口落水洞以及下游姜家泉样点 NO_3^- -N 浓度在 5 ~ 6 月因受农业施肥的影响, 均呈上升趋势, 6 ~ 9 月受降水影响而出现不同程度升高或降低, 9 月之后随着农业活动减少而逐渐降低; 中游土壤点 NO_3^- -N 浓度保持较高值; 中下游大鹿池 NO_3^- -N 浓度较低且变幅不大. ③ 通过硝酸盐 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素分析, 表明上游鱼塘和岩口落水洞的硝酸盐源于土壤有机氮、动物粪便及污水混合; 中游土壤点硝酸盐源于土壤有机氮、降水和肥料中 NH_4^+ ; 中下游大鹿池中硝酸盐来源于动物粪便及污水、土壤有机氮、降水和肥料中 NH_4^+ 的混合作用. 地下河出口处姜家泉硝酸盐污染严重, 其源于土壤有机氮、降水和肥料中 NH_4^+ 、动物粪便及污水、大气沉降的综合作用. ④ 基于 IsoSource 模型对地下河出口处硝酸盐来源进行定量分析, 发现动物粪便及污水贡献率占 46.4%, 土壤有机氮占 32.6%, 降水与肥料中 NH_4^+ 占 18.6%, 大气沉降仅占 2.4%.

关键词: 氮氧同位素; 硝酸盐污染; IsoSource 模型; 岩溶地下水; 重庆青木关

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4547-09 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201804046

Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ^{15}N and ^{18}O Isotope Technique

SHENG Ting^{1,2}, YANG Ping-heng^{1,2*}, XIE Guo-wen^{1,2}, HONG Ai-hua³, CAO Cong³, XIE Shi-you^{1,2}, SHI Wei-yu¹

(1. Chongqing Key Laboratory of Karst Environment, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Field Scientific Observation & Research Base of Karst Eco-environments at Nanchuan in Chongqing, Ministry of Natural Resources, Chongqing 400715, China; 3. Laboratory of Chongqing Groundwater Resource Utilization and Environmental Protection, Nanjiang Hydrogeological Team, Chongqing Geological Bureau of Geology and Minerals Exploration, Chongqing 401121, China)

Abstract: The objectives of this study were to reveal the sources of nitrate and the ratio of karst in an agricultural basin based on a ^{15}N and ^{18}O isotope technique and quantitative calculation of the IsoSource model. From May to October 2017, six sampling points in the Qingmuguan river basin, Chongqing, were monitored every 24 d. Results showed that there was a great risk of nitrate pollution in the underground river system, because most NO_3^- -N concentrations of the sampling points exceeded the threshold. Spatially, NO_3^- -N concentrations in the underground river increased from upstream to downstream. Temporally, NO_3^- -N concentrations of Fishpond and Yankou Ponor upstream and Jiangjia Spring downstream were impacted by agricultural fertilizer from May to June and fluctuated from June to September due to precipitation. With decreased agricultural activities, NO_3^- -N concentrations gradually decreased after September. NO_3^- -N concentrations were high in midstream soil water. Daluchi, in the middle and lower reaches, maintained relatively low NO_3^- -N concentrations with stable fluctuations. Dual ^{15}N and ^{18}O isotopic compositions suggested that the upstream nitrates were derived from soil organic nitrogen and a mixture of manure and sewage. The midstream nitrates originated from soil organic nitrogen and NH_4^+ from fertilizer and rain. Nitrates in the middle and lower reaches were derived from the mixing of manure and sewage, soil organic nitrogen, and NH_4^+ from fertilizer and rain. Jiangjia Spring, the outlet of the underground river, was seriously polluted by nitrates. It is believed that soil organic nitrogen, NH_4^+ in fertilizer and rain, the mixing of manure and sewage, and NO_3^- in precipitation were the main nitrate sources in the outlet. Nitrate source contribution of the outlet was calculated with the IsoSource model. The calculation results showed that manure and sewage, soil organic nitrogen, NH_4^+ in fertilizer and rain, and NO_3^- in precipitation contributed

收稿日期: 2018-04-07; 修订日期: 2018-04-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41103068); 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2018AB002, XDJK2017B013, SWU116087)

作者简介: 盛婷(1993 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶水文地球化学, E-mail: shengting_2017@163.com

* 通信作者, E-mail: pinghengyang@126.com

46.4%, 32.6%, 18.6%, and 2.4%, respectively.

Key words: nitrate-oxygen isotope; nitrate pollution; IsoSource model; karst groundwater; Qingmuguan in Chongqing

随着工农业生产的迅猛发展,由硝态氮带来的地下水污染已成为全世界关注的环境问题^[1~3].世界卫生组织(WHO)规定饮用水中 NO_3^- -N质量浓度不得超过 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[4].我国生活饮用水标准 NO_3^- -N的最大允许值为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5].地下水中硝态氮被还原成亚硝态氮,饮用后会引发消化系统疾病(如食管癌、胃癌等)、高铁血红蛋白症等多种疾病^[6,7],危害人们身体健康.因此查明地下水中硝态氮的来源,明确其在地下水中的迁移转化过程是控制、治理地下水硝酸盐污染的基础.

传统判断硝酸盐污染的方法是通过调查污染区土地利用类型、耕作方式以及 NO_3^- -N等水化学指标的质量浓度特征来分析识别污染源,该方法得出结论多为间接性和存在不确定性^[8].自Kohl等^[9]首次利用天然 ^{15}N 同位素识别水体中硝酸盐污染源以来, ^{15}N 同位素为硝态氮来源的识别提供了直接手段.1987年Amberger首创可靠的硝酸盐中 ^{18}O 的测试方法^[10].此后利用 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素示踪硝酸盐污染源、迁移、转化过程引起研究者的注意^[11~16].随着科技的进步,研究者们不再局限于定性研究硝酸盐污染源,而是利用 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素,并结合同位素模型定量计算不同水体中各硝酸盐污染源的贡献率,评价硝化与反硝化过程^[17].

岩溶地下水是地下水资源的重要组成部分,全球约25%的人口将其作为生活饮用水^[18].我国西南岩溶区是世界上岩溶分布面积最大、岩溶发育最强烈的地区^[19].而岩溶区具有独特的两元三维空间特性,雨水、地表水和地下水之间转换迅速,加之土层薄、成土速度慢,落水洞、裂隙等连接地表和地下通道的发育,污染物质极易随通道进入岩溶地下水系统,其自然状态受到破坏乃至水质受到污染^[20,21].岩溶地下水是我国西南岩溶地区经济和社会发展以及居民生活所必需的、不可代替的重要水资源.对于发育于川东褶皱带岩溶槽谷区内的重庆青木关地区而言,岩溶水亦是附近居民赖以生存的重要水源.前人多是仅利用 $\delta^{15}\text{N}$ 识别地下河中硝酸盐污染源^[22~24],且停留于硝酸盐污染的定性研究层面.单独利用 $\delta^{15}\text{N}$ 难以区分不同污染源 NO_3^- 初始 ^{15}N 值交迭的情况,以及如反硝化等地球化学作用引起的同位素分馏,无法识别真正的污染来源.近年来随着果林苗圃、农家乐等的发展和建设,研究

区地下水中氮素浓度逐年提高.基于此,本文在监测青木关地下河各常规水化学变化特征的基础上,联系研究区水文地质背景和水化学等指标,利用 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素示踪硝酸盐真实来源,同时运用IsoSource模型对地下河出口处硝酸盐的源头进行定量分析,厘清污染物来源,以期对岩溶区水资源的合理利用和保护提供科学依据.

1 研究区概况

1.1 自然地理概况

青木关地下河行政位置处于沙坪坝区、北碚区与璧山县交界处.构造上位于川东平行岭谷区华蓥山帚状褶皱束温塘峡背斜中段南部的青木关背斜,区内背斜成山,向斜成谷,形成“一山二岭一槽”式典型岩溶槽谷景观^[25,26](图1).槽谷呈狭长带状,NNE向展布,南北向长约12 km,地势总体呈北高南低,相对高差为200~300 m.区内碳酸盐岩地层内发育有一条自NNE向SSW流动的地下河,直线距离7.4 km(图1).经示踪实验证明,地下河起源于流域北端甘家槽洼地南源的岩口落水洞,在流域南端姜家泉以泉水形式出露,两者间存在大型岩溶管道,水流畅通,出露的泉水注入青木关盆地中的青木溪,最终流入嘉陵江^[27].气候属于亚热带湿润性季风型气候,多年平均降水量为1 250 mm,多年平均气温为16.5℃.区内发育地带性土壤黄壤和非地带性土壤石灰土,植被为亚热带常绿阔叶林、灌木丛.

1.2 人类生产活动

研究区内人口较少,主要分布在洼地边缘,人类活动以农业生产为主,基本无工业活动.土地利用类型为水田、果林苗圃和旱地(图1).水田和果林苗圃主要分布在上游(猪头石至岩口落水洞),主要施用复合肥,如尿素、碳酸氢铵等.旱地主要分布在岩口落水洞至姜家泉之间的区域,主要农作物为玉米和蔬菜,施用粪肥和氮磷钾肥等.此外,研究区内还发展有葡萄采摘园以及岩口落水洞附近聚集着一批小型农家乐,春夏秋季均有游客前来旅游度假.

2 材料与方法

为探讨岩溶农业区地下河硝酸盐污染源,在

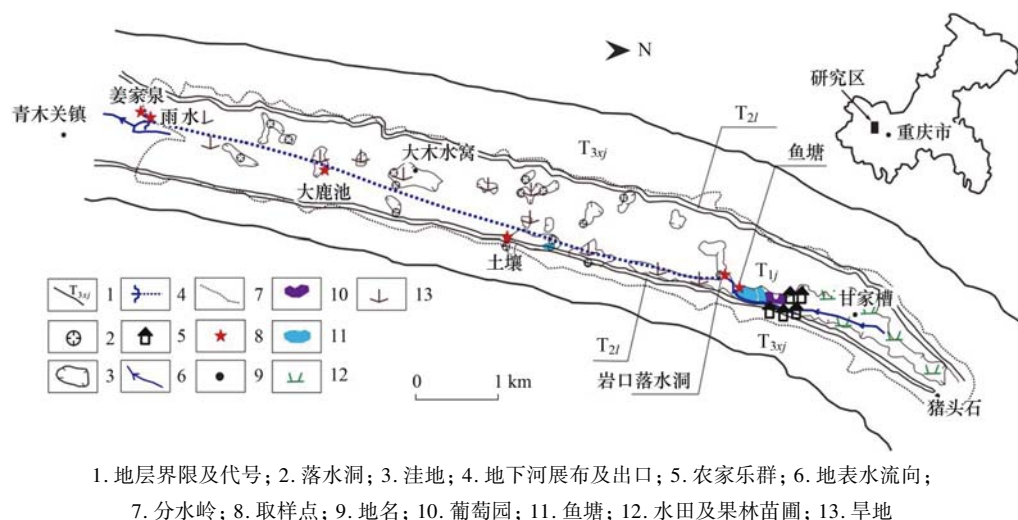


图1 研究区水文地质示意

Fig. 1 Hydrogeological map of the study area

青木关地下河共布设6个采样点(图1),分别为上游岩口落水洞和鱼塘,前者位于后者SW方向约100 m,且汇入岩口落水洞的主要水源来自于鱼塘,但并非其唯一来源。其中鱼塘的NE方向约30 m处分布一片葡萄采摘园。中游龙洞口旱地埋设土壤点装置,7、8月高温、蒸发旺盛加之作物截留降水,因此7、8月土壤点未采到样品。中下游样点大鹿池位于居民区,下游姜家泉为地下河出口,雨水装置位于姜家泉NE方向50 m。采样时间为2017年5~10月,每24 d左右进行一次采样,共46个样品。研究区降水量来源于中国气象数据网(<http://data.cma.cn/site/index.html>)。所有采样点现场使用WTW3630便携式多参数水质监测仪(德国WTW公司)测定: t (水温)、DO(溶解氧)、EC(电导率)、pH值,精度分别为 0.1°C 、 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、0.01个pH单位。用洁净的聚乙烯瓶采集550 mL水样,并确保瓶内无气泡,用于室内阴离子与 NH_4^+ 浓度检测。 NO_3^- -N浓度使用日本岛津公司生产的UV2450紫外分光光度计测定,精度 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Cl^- 浓度采用 AgNO_3 滴定法测定,精度 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; NH_4^+ 浓度使用HQ400多参数水质分析仪(美国Hach公司)测定,精度 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。所有样品于西南大学地球化学与同位素实验室、岩溶环境微生物实验室分析完成。

用事先洗净的聚乙烯瓶采集40 mL水样,样品现场经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 混合纤维素滤膜过滤,冷藏送回实验室用于 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素分析。检测样品时利用特异性的反硝化细菌将硝态氮转化为 N_2O ,再采用ISOPRIME100-Tracegas痕量气体-同位素质谱联用

仪(英国Isoprime公司)完成 N_2O 的N、O同位素测定,采用USGS32($\delta^{15}\text{N} = 180\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 25.7\text{‰}$)、USGS34($\delta^{15}\text{N} = -1.8\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -27.9\text{‰}$)、USGS35($\delta^{15}\text{N} = 2.7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 57.5\text{‰}$)为标准,用2点校正的方程对所测定的气体进行校正,检测精度为 0.01‰ , $\delta^{15}\text{N}$ 测定结果标准偏差 $<0.4\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 测定结果标准偏差 $<0.22\text{‰}$ 。以上同位素测试工作在中国农业科学院农业环境稳定同位素实验室完成。

3 结果与讨论

3.1 硝态氮的时空变化特征

3.1.1 硝态氮空间变化

表1为研究区6个采样点2017年5~10月样品水化学指标和同位素数据。雨水 NO_3^- -N浓度较低,介于 $2.98 \sim 8.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,月均值为 $5.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。上游落水洞和鱼塘的 NO_3^- -N浓度差异不大,浓度分别介于 $2.16 \sim 11.33\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.66 \sim 11.65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,月平均值分别为 $7.87\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7.12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。按照WHO的标准^[4],超标率分别为37.5%和25%。中游土壤中 NO_3^- -N浓度均超过 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,月平均值高达 $35.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。中下游采样点大鹿池 NO_3^- -N浓度较低,介于 $1.22 \sim 7.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,月均值为 $3.38\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而地下河出水口处姜家泉 NO_3^- -N浓度偏高,介于 $16.4 \sim 24.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,月均值可达 $20.16\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超标率100%,并超过我国生活饮用水标准 NO_3^- -N的最大允许值。

姜家泉的 NO_3^- -N浓度约为岩口落水洞的3倍,指示地下河水质受到硝态氮的影响,并存在硝酸盐

污染. 由岩口落水洞进入的不同水体在地下河管道运移过程中, 沿途不断接受两侧通过土壤层、落水洞、裂隙等进入的高 NO_3^- -N浓度土壤水、地表水或裂隙水补给, 导致地下河出口处 NO_3^- -N浓度较高^[28].

表 1 研究区水化学指标及同位素数据¹⁾

Table 1 Hydrochemical index and isotopic compositions in the study area

采样点	日期 (年-月-日)	$t/^\circ\text{C}$	pH 值	DO / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	EC / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Cl^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NH_4^+ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NO_3^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\delta^{15}\text{N}$ /‰	$\delta^{18}\text{O}$ /‰
雨水 ($29^\circ41'00.97''\text{N}$; $106^\circ17'30.57''\text{E}$)	2017-05-08	21.2	6.50	8.02	43	2.84	0.52	3.54	5.67	35.17
	2017-06-01	25.0	6.27	6.86	50	2.84	0.67	8.01	6.68	43.71
	2017-06-22	25.3	5.93	6.77	42	2.84	0.29	6.20	-1.02	49.94
	2017-07-15	28.4	6.70	6.91	85	2.84	0.46	7.48	0.22	47.80
	2017-08-09	23.2	6.88	7.31	49	6.38	0.40	6.03	0.19	38.65
	2017-09-02	22.1	6.38	7.28	23	2.84	0.58	2.98	-0.78	42.27
	2017-09-27	21.9	6.41	6.63	57	5.67	0.59	4.37	0.15	50.87
	2017-10-22	16.6	6.04	7.97	98	4.25	0.16	3.28	0.13	52.84
岩口落水洞 ($29^\circ44'50.09''\text{N}$; $106^\circ18'45.05''\text{E}$)	2017-05-08	21.8	7.78	7.35	725	10.64	0.25	5.34	16.79	8.59
	2017-06-01	24.0	7.65	6.81	349	7.09	0.49	10.58	15.03	6.78
	2017-06-22	28.0	8.24	6.95	598	7.09	0.41	11.33	11.50	7.30
	2017-07-15	30.5	7.93	6.56	481	4.96	0.29	3.98	11.39	8.93
	2017-08-09	28.5	7.83	6.64	298	7.09	0.27	2.16	17.32	5.22
	2017-09-02	25.0	7.95	7.53	242	8.51	0.53	10.87	10.43	5.20
	2017-09-27	22.4	8.01	7.86	300	7.80	0.36	9.12	10.42	4.72
	2017-10-22	17.0	8.16	8.78	524	7.09	0.19	9.61	14.81	5.43
鱼塘 ($29^\circ44'49.50''\text{N}$; $106^\circ18'50.02''\text{E}$)	2017-05-08	21.4	8.09	7.94	354	7.80	0.31	4.14	7.92	9.35
	2017-06-01	24.9	8.19	8.29	292	7.80	0.65	11.55	8.21	6.72
	2017-06-22	26.7	8.53	10.83	305	7.80	0.38	11.65	13.01	8.45
	2017-07-15	31.0	8.46	9.57	279	7.80	0.56	3.59	11.90	10.93
	2017-08-09	28.5	7.91	5.49	275	8.51	0.28	1.66	4.00	17.41
	2017-09-02	25.4	7.99	8.00	239	7.80	0.54	7.62	14.51	5.78
	2017-09-27	23.2	8.28	9.49	317	7.09	0.37	7.83	13.77	4.87
	2017-10-22	16.9	8.05	8.68	415	7.80	0.20	8.95	10.61	3.74
土壤 ($29^\circ42'08.04''\text{N}$; $106^\circ18'00.40''\text{E}$)	2017-05-08	19.2	7.00	3.90	994	13.47	0.10	40.95	5.01	1.90
	2017-06-01	22.3	6.97	3.98	946	17.02	0.40	40.37	8.66	3.03
	2017-06-22	23.2	6.95	4.86	2 400	—	0.13	41.74	3.03	3.32
	2017-09-02	23.8	6.82	3.50	4 640	—	0.28	43.88	2.20	1.16
	2017-09-27	22.3	6.95	6.39	1 525	—	—	15.20	5.79	3.20
大鹿池 ($29^\circ42'08.09''\text{N}$; $106^\circ18'00.24''\text{E}$)	2017-10-22	18.1	7.16	7.71	1 367	—	0.04	29.32	5.29	0.04
	2017-05-08	18.2	7.44	8.75	401	4.25	0.22	3.48	8.98	2.47
	2017-06-01	23.0	6.64	7.84	421	3.55	0.42	2.67	17.79	5.43
	2017-06-22	24.6	6.77	7.75	548	3.55	0.23	3.43	3.19	4.21
	2017-07-15	21.6	5.83	7.83	473	3.55	0.27	1.45	18.59	1.92
	2017-08-09	22.5	5.79	8.08	475	3.55	0.26	1.22	6.20	4.24
	2017-09-02	20.9	7.02	8.10	527	5.67	0.14	7.25	0.00	9.16
	2017-09-27	19.6	6.21	8.41	471	6.38	0.33	2.30	2.47	5.28
姜家泉 ($29^\circ41'00.97''\text{N}$; $106^\circ17'30.57''\text{E}$)	2017-10-22	16.6	7.21	8.54	665	5.67	0.12	5.22	1.15	5.96
	2017-05-08	18.6	6.70	8.60	627	12.05	0.201	20.75	7.81	2.81
	2017-06-01	20.3	6.99	7.33	616	10.64	0.34	16.40	7.27	3.23
	2017-06-22	20.4	7.08	7.40	620	9.93	0.17	19.53	5.38	3.34
	2017-07-15	20.1	7.11	7.06	625	12.76	0.18	20.31	8.78	3.82
	2017-08-09	19.1	7.12	7.46	660	14.89	0.20	24.20	9.53	4.20
	2017-09-02	20.1	6.96	7.32	548	9.93	0.14	19.45	4.74	1.98
	2017-09-27	20.1	7.12	7.73	647	12.05	0.27	21.26	8.25	1.83
	2017-10-22	18.3	7.07	7.43	628	9.22	0.09	19.34	4.51	1.86

1) “—”表示未检测

3.1.2 硝态氮时间变化

图2为研究区各月水化学指标及 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素数据的时间变化,从中可以看出雨水 NO_3^- -N浓度变化幅度不大,处于较低水平.上游鱼塘处 NO_3^- -N浓度在5~6月上升,这主要是因为当时正值附近葡萄园中葡萄树抽叶、开花,为促进植株生长,对其进行以复合肥为主的施肥.7~8月受雨水稀释作用影响逐渐降低.上游水田施肥以及果林进入坐果期追加施肥,因此2017-09-02样品中 NO_3^- -N浓度有所上升.9月后由于农业活动减少, NO_3^- -N浓度开始下降.

岩口落水洞处 NO_3^- -N浓度变化趋势与鱼塘处非常相似,5~6月波动上升,受降水影响7~8月变化较大,进入休耕期后 NO_3^- -N浓度降低.中游土壤点的 NO_3^- 浓度一直处于较高状态.中下游大鹿池中 NO_3^- -N浓度一直保持较低值(图2).

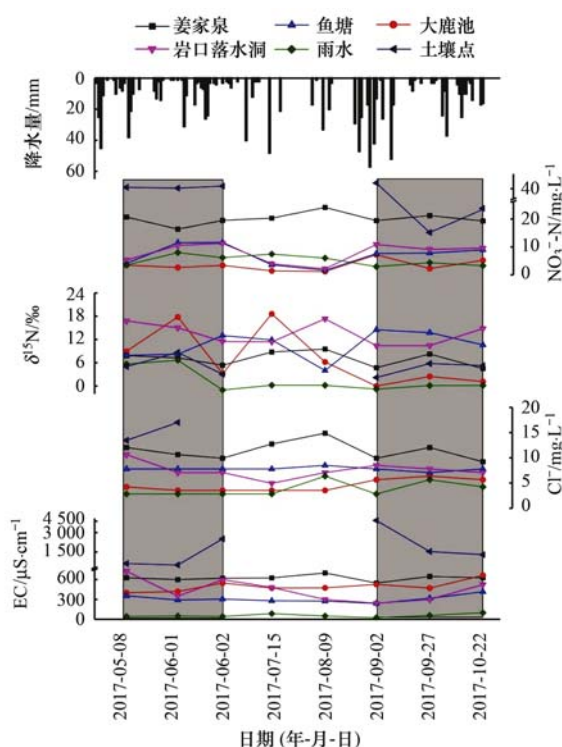


图2 研究区各月水化学指标及同位素数据时间变化

Fig. 2 Temporal variation of the hydrochemical index and isotopic composition in the study area

下游姜家泉处 NO_3^- -N浓度自5月起波动式上升,8月达到最大值,高达 $24.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图2).据野外实地调查,5月下旬当地农民对农田进行大规模施肥,2017-06-04后降水增多,化肥无法被农作物完全吸收,土壤中残留的化肥被降水形成的地表径流裹挟进入地下河,导致下游河水中 NO_3^- -N浓度上升.其中7、8月姜家泉处 NO_3^- -N浓度并没有随

岩口落水洞处同步降低,反而升高.有研究表明,研究区非饱和带的裂隙、溶隙、孔隙等含水介质占研究区储水空间90%以上,在区域水资源的调节上起到重要作用^[28].因此,推测可能由于采样前几日发生降雨,降雨强度小,雨水渗入土壤,并向裂隙、溶隙、孔隙等岩溶非饱和带含水介质渗透,非饱和带高 NO_3^- -N浓度、高矿化度的“老水”在“新水”的水头压力作用下,加速向地下河运移和补给,进而导致地下河出口处姜家泉的 NO_3^- -N浓度升高,并且EC也升高,表现为“活塞效应”^[28, 29].

3.2 硝酸盐来源识别与迁移转化

3.2.1 氮氧同位素指示意义

氮的生物地球化学循环中伴随着矿化作用、反硝化作用等,这些作用均会使 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素发生分馏作用,导致不同来源的硝酸盐具有不同的 $\delta^{15}\text{N}$ 值^[30~33].但不同的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值存在重叠现象,且不同来源的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值会受到反硝化作用等的影响而发生分馏,单独使用 $\delta^{15}\text{N}$ 判断硝酸盐污染来源的准确性会受到限制^[9].而硝酸盐中 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素能有效识别反硝化等作用的发生,一定程度上弥补 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素识别硝酸盐污染来源的不足^[33].Nestler等^[34]总结了最常见的5种硝酸盐来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 范围(图3).因此,可采用 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 双同位素来解析出真实的硝酸盐污染来源.

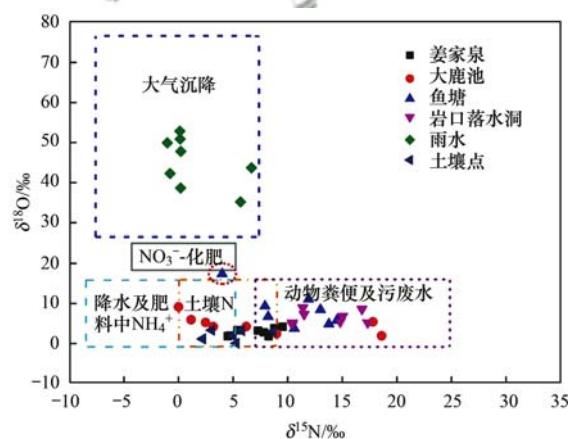


图3 5种硝酸盐来源的 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 值和 $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- 值范围以及研究区硝酸盐氮氧同位素特征值

Fig. 3 Range of $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- and $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- values of five potential nitrate sources and characteristic values of nitrate nitrogen and oxygen isotope in the study area

3.2.2 反硝化作用的识别

应用 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 双同位素能有效地识别地下水硝酸盐污染来源,但地下水中反硝化作用会导致氮同

位素分馏,为了排除同位素分馏对氮源辨别的干扰,因此有必要识别地下水中的反硝化过程是否存在. Gillham 等^[35]经统计分析认为地下水中反硝化作用的 DO 上限为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;而 Desimone 等^[36]的研究发现 DO 浓度低于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反硝化速率理想,DO 浓度为 $2 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时仍有反硝化作用发生,但速率很小. 一般反硝化过程中 NO_3^- -N 浓度降低会伴随 $\delta^{15}\text{N}$ 值成比例增加^[10].

根据现场测定的 DO 数据(表 1),仅土壤点 2017-05-08、2017-06-01、2017-06-22、2017-09-02 和鱼塘 2017-08-09 的样品中 DO 值介于 $3.5 \sim 5.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其余样品 DO 值介于 $6.39 \sim 10.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $7.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,说明研究区地下水环境发生反硝化作用的可能性很小. 研究表明青木关地下河有较大规模、无岔道的岩溶管道存在,水流速度较快,呈紊流状态,且落水洞多,空气流动^[27],这非常不利于硝化作用和反硝化作用的连续进行,再次印证以上推断. 图 4 为研究区地下水的 NO_3^- -N 浓度与 $\delta^{15}\text{N}$ 值的关系,从中可以看出两者不存在相关关系 ($R^2 = 0.021$, $n = 46$, $P < 0.05$),并没有出现 NO_3^- -N 浓度降低伴随 $\delta^{15}\text{N}$ 值增加这一反硝化作用的线性关系. 综上所述,研究区地下水系统中的硝态氮的行为可视为保守的,因此利用 ^{15}N 和 ^{18}O 双同位素来识别地下河水中硝酸盐的来源是可靠的.

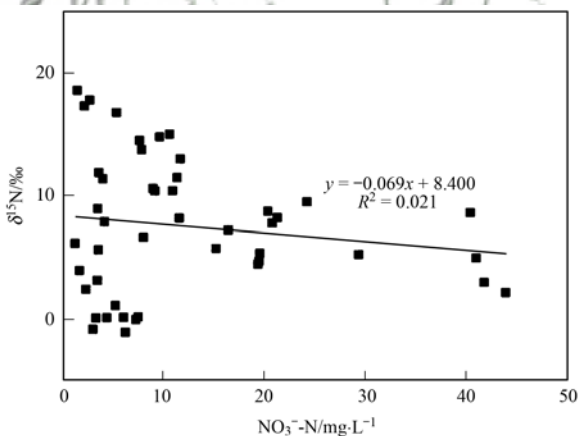


图 4 研究区地下水 NO_3^- -N 浓度与 $\delta^{15}\text{N}$ 的关系

Fig. 4 Relationship between the NO_3^- concentration and $\delta^{15}\text{N}$ values in the study area

3.2.3 地下河中硝酸盐来源识别

从图 3 中可以看出,雨水的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别在 $-1.02\text{‰} \sim 5.67\text{‰}$ 、 $35.17\text{‰} \sim 52.84\text{‰}$,与 Deutsch 等^[37]研究发现的降水中硝酸盐氮氧同位素特征值 ($\delta^{15}\text{N} = 0.1\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 51.7\text{‰}$) 相似. 上游鱼

塘处的氮氧同位素特征值变化幅度较大, $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $4\text{‰} \sim 14.51\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $3.74\text{‰} \sim 17.41\text{‰}$ (图 3),显示其硝酸盐来源于土壤有机氮和粪便及污水的混合作用. 王开然等^[38]研究桂林东区地下水硝酸盐也来源于家畜粪便和生活污水以及土壤有机氮的混合,其 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值范围分别为 $5\text{‰} \sim 25\text{‰}$ 、 $5\text{‰} \sim 10\text{‰}$. 需要特别注意的是鱼塘中 2017-08-09 样品并未落在任何一种硝酸盐来源的范围内,其 NO_3^- -N 浓度为鱼塘所有样品中最低值,仅 $1.66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值偏高, $\delta^{15}\text{N}$ 值偏低. 推测可能由于取样前一天大量雨水混入,受雨水稀释作用影响,其 NO_3^- -N 浓度降低,较高 $\delta^{18}\text{O}$ 特征值和较低 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值的大气降水输入,导致其氮氧同位素特征值出现偏离现象.

上游岩口落水洞处的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较高,为 $10.42\text{‰} \sim 17.32\text{‰}$,高于鱼塘中 $\delta^{15}\text{N}$ 值; $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围较小,为 $4.72\text{‰} \sim 8.93\text{‰}$ (图 3),略低于鱼塘中 $\delta^{18}\text{O}$ 值,显示其硝酸盐来源于相对于鱼塘而言较为单一,源于粪便及污水. Xue 等^[31]认为人类生活污水具有较高的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,一般为 $4\text{‰} \sim 19\text{‰}$. 据此推测,岩口落水洞硝酸盐污染不仅受上游鱼塘影响,也受到周边聚集的农家乐未经处理排放的生活污水的影响.

中游土壤点中 NO_3^- -N 浓度较高,其 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $2.2\text{‰} \sim 8.66\text{‰}$,平均值为 5‰ (图 3),落在降水和肥料中 NH_4^+ 以及土壤有机氮混合的 $\delta^{15}\text{N}$ 值域 $3.5\text{‰} \sim 7\text{‰}$ 中^[39],而其 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低为 $0.04\text{‰} \sim 3.32\text{‰}$,与庞凤梅等^[40]的实验结论土壤水 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低 ($-25\text{‰} \sim 4\text{‰}$) 相吻合. 中下游大鹿池处的 $\delta^{15}\text{N}$ 值波动较大,在 $0.00\text{‰} \sim 18.95\text{‰}$,而 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围较小,处于 $1.92\text{‰} \sim 9.16\text{‰}$ (图 3),由于该采样点位于人口相对密集的居住区,受人类生产生活影响其硝酸盐污染源较为复杂,源于动物粪便及污水、土壤有机氮以及降水和肥料中 NH_4^+ 的混合作用.

地下河下游出口处姜家泉由于受到上游、中游不同水体以及雨水的影响,其硝酸盐来源最为复杂, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别在 $4.51\text{‰} \sim 9.53\text{‰}$ 、 $1.83\text{‰} \sim 4.20\text{‰}$ (图 3),主要受土壤有机氮、降水和肥料中 NH_4^+ 、动物粪便及污水、大气沉降的综合作用. 由于姜家泉为青木关地下河出口处,存在多种硝酸盐污染源,因此以姜家泉为例,利用 IsoSource 同位素混合模型对其硝酸盐来源进行定量解析,具体分析见 3.3 节.

3.3 姜家泉硝酸盐来源的定量解析

IsoSource 模型以质量平衡混合模型为基础, 应用于计算源头值超过 $n+1$ (n 为多种同位素值) 的潜在贡献比例. 在软件中设置资源增量参数 (1% ~ 2%) 和质量平衡容忍参数 (0.01‰ ~ 0.05‰), 模型利用迭代方法计算出水样中不同污染来源所占贡献率^[41]. 不同来源所有可能的百分比组合按式 (1) 计算:

$$Q = \frac{\left(\frac{100}{i}\right) + (s-1)}{s-1} = \frac{\left[\left(\frac{100}{i}\right) + (s-1)\right]!}{\left(\frac{100}{i}\right)!(s-1)!} \quad (1)$$

式中, Q 为组合数量; i 为增量参数; s 为污染源数量.

本文中 i 取 1%; 质量平衡容忍参数为 0.05‰, 通过上文分析污染源 s 取 4, 即污染源有 4 种, 分别为动物粪便与污水、土壤有机氮、大气沉降、降水与化肥中 NH_4^+ ; 误差值为 0.01%, 即当不同来源的氮、氧同位素加权平均值与待测水样中氮、氧同位素值相差小于 0.01% 时, 认为是可能的解^[42]. 利用 IsoSource 模型计算姜家泉各月硝酸盐污染来源的贡献比例结果见图 5.

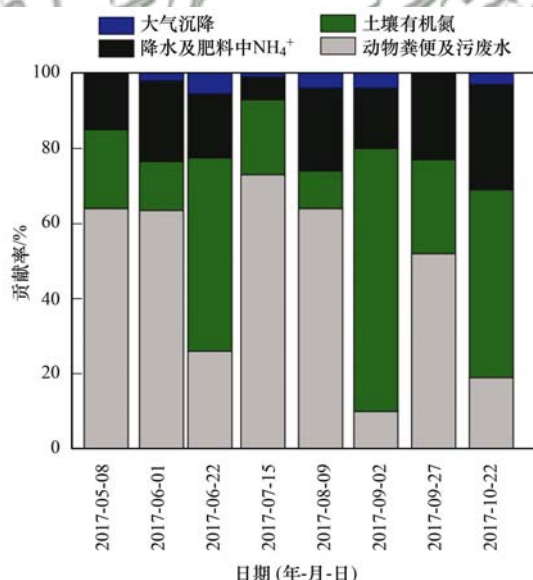


图 5 姜家泉硝酸盐来源贡献率

Fig. 5 Contribution rate of nitrate sources in Jiangjia Spring

由图 5 可见, 姜家泉硝酸盐来源以动物粪便与污水以及土壤有机氮为主, 大气沉降和降水与化肥中 NH_4^+ 的贡献率比较小. 动物粪便与污水平均贡献率为 46.4%, 土壤有机氮平均贡献率为 32.6%, 而降水与化肥中 NH_4^+ 和大气沉降的平均

贡献率分别仅为 18.6% 和 2.4%. 其中 2017-06-22、2017-09-02、2017-10-22 样品土壤有机氮贡献率高达 51.5%、70%、50%. 由于采样前几日均有高强度降水, 采样当日姜家泉泉口人工修筑排水渠道水位明显升高, 且水体浑浊, 受降雨影响姜家泉周边地势高的菜地产生坡面流, 携带地表受侵蚀土壤顺坡而下, 进入姜家泉出水口处, 因此样品中硝酸盐更多地来源于土壤有机氮影响. 而动物粪便及污水对其余样品的硝酸盐来源贡献率占主导地位.

4 结论

(1) 研究区地下河系统硝酸盐污染存在较大风险. 所有样点中, 除雨水和中下游大鹿池的 NO_3^- -N 浓度未超过 WHO 规定外, 其他采样点均出现超标情况.

(2) 空间上, 地下河系统 NO_3^- -N 浓度从上游向下游逐渐升高. 时间上, 上游岩口落水洞以及鱼塘和下游姜家泉的 NO_3^- -N 浓度 5 ~ 6 月波动上升, 6 ~ 9 月受雨水影响升高或降低, 9 月后 NO_3^- -N 浓度降低; 中游土壤点的 NO_3^- -N 浓度一直处于较高水平; 中下游大鹿池 NO_3^- -N 浓度一直较低.

(3) 雨水硝酸盐源于大气沉降. 上游、中游和中下游样点中硝酸盐来源较为复杂, 而地下河出水口处硝酸盐来源最为复杂, 为混合输入源, 主要为土壤有机氮、降水与化肥中 NH_4^+ 、动物粪便及污水、大气沉降的综合作用.

(4) 动物粪便与污水对姜家泉硝酸盐污染平均贡献率高达 46.4%, 土壤有机氮占 32.6%, 降水与肥料中 NH_4^+ 占 18.6%, 大气沉降仅占 2.4%. 因此, 应当加强对上游农家乐及动物养殖等产生的污水的监管和治理.

致谢: 感谢西南大学地理科学学院邹晓岗、明晓星、马哲煜、罗丹在采样和实验方面提供帮助.

参考文献:

- [1] Ghiglieri G, Barbieri G, Vernier A, *et al.* Potential risks of nitrate pollution in aquifers from agricultural practices in the Nurra region, northwestern Sardinia, Italy [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, **379**(3-4): 339-350.
- [2] Angelopoulos K, Spiliopoulos I C, Mandoulaki A, *et al.* Groundwater nitrate pollution in northern part of Achaia Prefecture [J]. *Desalination*, 2009, **248**(1-3): 852-858.
- [3] Goudarzi S, Jozi S A, Monavari S M, *et al.* Assessment of groundwater vulnerability to nitrate pollution caused by agricultural practices [J]. *Water Quality Research Journal*, 2017, **52**(1): 64-77.

- [4] EPA 822-S-12-001, Drinking water standards and health advisories[S].
- [5] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749-2006, Standards for drinking water quality[S].
- [6] Rademacher J J, Young T B, Kanarek M S. Gastric cancer mortality and nitrate levels in Wisconsin drinking water[J]. Archives of Environmental Health: An International Journal, 1992, **47**(4): 292-294.
- [7] Zhai Y Z, Zhao X B, Teng Y G, *et al.* Groundwater nitrate pollution and human health risk assessment by using HHRA model in an agricultural area, NE China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, **137**: 130-142.
- [8] Hall D W, Risser D W. Effects of agricultural nutrient management on nitrogen fate and transport in Lancaster county Pennsylvania[J]. Journal of the American Water Resources Bulletin, 1993, **29**(1): 55-76.
- [9] Kohl D H, Shearer G B, Commoner B. Fertilizer nitrogen: contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed[J]. Science, 1971, **174**(4016): 1331-1334.
- [10] Amberger A, Schmidt H L. Natürliche isotopengehalte von nitraten als indikatoren für dessen herkunft[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, **51**(10): 2699-2705.
- [11] Xue Y, Song J X, Zhang Y, *et al.* Nitrate pollution and preliminary source identification of surface water in a semi-arid river basin, using isotopic and hydrochemical approaches[J]. Water, 2016, **8**(8): 328.
- [12] 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 Sciences, 2014, **71**(1): 217-223.
- [13] 徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 等. 中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 3230-3238.
Xu Z W, Zhang X Y, Yu G R, *et al.* Review of dual stable isotope technique for nitrate source identification in surface-and groundwater in China[J]. Environmental Science, 2014, **35**(8): 3230-3238.
- [14] Liu T, Wang F, Michalski G, *et al.* Using ^{15}N , ^{17}O , and ^{18}O to determine nitrate sources in the Yellow River, China[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(23): 13412-13421.
- [15] Savard M M, Somers G, Smirnov 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.
- [16] 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]. 水文地质工程地质, 2006, **33**(3): 11-15.
Wu D Y, Jiang Y H, Jia J Y, *et al.* Analyses of pollution source of nitrogen in groundwater with $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- and $\delta^{18}\text{O}$ - O-NO_3 in Changzhou[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2006, **33**(3): 11-15.
- [17] Xue D M, de Baets B, van Cleemput O, *et al.* Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water[J]. Environmental Pollution, 2012, **161**: 43-49.
- [18] Ford D C, Williams P W. Karst hydrogeology and geomorphology [M]. Chichester, UK: Wiley, 2007. 1-45.
- [19] 杨平恒, 袁道先, 叶许春, 等. 降雨期间岩溶地下水化学组分的来源及运移路径[J]. 科学通报, 2013, **58**(18): 1755-1763.
Yang P H, Yuan D X, Ye X C, *et al.* Sources and migration path of chemical compositions in a karst groundwater system during rainfall events[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, **58**(20): 2488-2496.
- [20] Yuan D X. Sensitivity of karst process to environmental change along the PEP II transect[J]. Quaternary International, 1997, **37**: 105-113.
- [21] Ravbar N, Goldscheider N. Comparative application of four methods of groundwater vulnerability mapping in a Slovene karst catchment[J]. Hydrogeology Journal, 2009, **17**(3): 725-733.
- [22] 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. 67-73.
Wang Z J. Characteristics of carbon and nitrogen isotopic composition in Qingmuguan karst soil and water systems[D]. Chongqing: Southwest University, 2011. 67-73.
- [23] 汪智军, 杨平恒, 旷颖仑, 等. 基于 ^{15}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.
Wang Z J, Yang P H, Kuang Y L, *et al.* Temporal and spatial variations of the nitrate-nitrogen sources in an underground river using ^{15}N isotope technique[J]. Environmental Science, 2009, **30**(12): 3548-3554.
- [24] 王开然, 贾亚男, 胡大超. 基于 ^{15}N 同位素技术的地下河硝酸盐污染源对比——以重庆青木关地下河为例[J]. 长江流域资源与环境, 2013, **22**(6): 750-755.
Wang K R, Jia Y N, Hu D C. Comparison research of the nitrate-nitrogen pollution source in an underground river using ^{15}N isotope—a case study in the Qingmuguan underground river, Chongqing[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2013, **22**(6): 750-755.
- [25] 西南师范学院地理系研究所. 青木关背斜地下水的分布规律及其利用[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 1960, (2): 105-112, 132-134.
- [26] 成都地质学院水文地质 72 级联队. 观音峡、温塘峡两背斜青木关地区的暗河水及其开发[J]. 成都地质学院学报, 1975, (Z1): 68-78.
- [27] 杨平恒, 罗鉴银, 彭稳, 等. 在线技术在岩溶地下水示踪试验中的应用——以青木关地下河系统岩口落水洞至姜家泉段为例[J]. 中国岩溶, 2008, **27**(3): 215-220.
Yang P H, Luo J Y, Peng W, *et al.* Application of online technique in tracer test—a case in Qingmuguan subterranean river system, Chongqing, China[J]. Carsologica Sinica, 2008, **27**(3): 215-220.
- [28] 杨平恒, 袁道先, 任幼蓉, 等. 川东平行岭谷区典型岩溶含水系统中 NO_3^- 的存储和运移[J]. 环境科学, 2012, **33**(9): 3124-3131.
Yang P H, Yuan D X, Ren Y R, *et al.* Nitrate storage and transport within a typical karst aquifer system in the paralleled ridge-valley of East Sichuan[J]. Environmental Science, 2012, **33**(9): 3124-3131.
- [29] 蒲俊兵, 袁道先, 扈志勇, 等. 高分辨率监测岩溶地下水 NO_3^- 的动态变化及对外界环境的响应[J]. 环境科学, 2011, **32**(3): 680-686.

- Pu J B, Yuan D X, Hu Z Y, *et al.* High-resolution research on the NO_3^- changes of karst groundwater and its responses to the outside environmental variations [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(3): 680-686.
- [30] Kendall C, McDonnell J J. Isotope tracers in catchment hydrology[M]. Amsterdam: Elsevier, 1998. 517-576.
- [31] 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.
- [32] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review[J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 1986, **59**: 87-102.
- [33] Durka W, Schulze E D, Gebauer G, *et al.* Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from ^{15}N and ^{18}O measurements[J]. *Nature*, 1994, **372**(6508): 765-767.
- [34] 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.
- [35] Gillham R W, Cherry J A. Field evidence of denitrification in shallow groundwater flow systems[J]. *Water Pollution Research, Canada*, 1978, **13**: 53-71.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 王开然, 郭芳, 姜光辉, 等. ^{15}N 和 ^{18}O 在桂林岩溶水氮污染源示踪中的应用[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(9): 2223-2230.
- Wang K R, Guo F, Jiang G H, *et al.* Application of ^{15}N and ^{18}O to nitrogen pollution source in karst water in Eastern Guilin[J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(9): 2223-2230.
- [39] Dealy M T. Investigation of nitrate-nitrogen concentrations in the Equus Beds aquifer[R]. Southeast Reno County, Kansas: Water Quality Investigation, 1995. 56.
- [40] 庞凤梅, 吴文良, 孟凡乔, 等. 利用氮、氧稳定同位素识别地下水硝酸盐污染源研究进展[J]. *农业环境与发展*, 2011, **28**(4): 64-69.
- Pang F M, Wu W L, Meng F J, *et al.* Identification of nitrate source in groundwater using dual isotope ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) methods[J]. *Agro-Environment & Development*, 2011, **28**(4): 64-69.
- [41] Phillips D L, Newsome S D, Gregg J W. Combining sources in stable isotope mixing models: alternative methods [J]. *Oecologia*, 2005, **144**(4): 520-527.
- [42] Phillips D L, Gregg J W. Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources[J]. *Oecologia*, 2003, **136**(2): 261-269.

CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China	WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, <i>et al.</i> (4393)
Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015	ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, <i>et al.</i> (4400)
Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing	DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, <i>et al.</i> (4408)
Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement	GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, <i>et al.</i> (4414)
Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016	WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, <i>et al.</i> (4422)
Seasonal Variation and Source Analysis for PM _{2.5} , PM ₁ and Their Carbonaceous Components in Beijing	FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4430)
Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of PM _{2.5} in the Northern Suburb of Nanjing in Spring	ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, <i>et al.</i> (4439)
Analysis of Non-polar Organic Compounds in PM _{2.5} by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS	MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, <i>et al.</i> (4446)
Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou	WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, <i>et al.</i> (4457)
Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO _x Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology	YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (4463)
Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology	LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, <i>et al.</i> (4472)
Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (4479)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve	SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, <i>et al.</i> (4490)
Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River	ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, <i>et al.</i> (4497)
Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland	WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, <i>et al.</i> (4505)
Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects	SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (4512)
Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water	DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (4519)
Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River	FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, <i>et al.</i> (4530)
Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells	LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, <i>et al.</i> (4539)
Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ¹⁵ N and ¹⁸ O Isotope Technique	SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, <i>et al.</i> (4547)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater	PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4556)
Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment	LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4565)
Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis	ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, <i>et al.</i> (4576)
Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments	LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4584)
Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants	LI Ao-lin, CHEN Li-jun, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (4593)
Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feamnox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater	LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, <i>et al.</i> (4601)
Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater	YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A ² /O-BAF at Low Temperatures	HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O ₃ -BAC and Analysis of Consortium Structure	ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, <i>et al.</i> (4628)
Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges	WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (4636)
Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes	WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4644)
Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge	ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, <i>et al.</i> (4653)
Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis	YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, <i>et al.</i> (4661)
Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China	SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, <i>et al.</i> (4670)
Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas	MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, <i>et al.</i> (4684)
Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field	HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (4694)
Emission of NH ₃ and N ₂ O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers	SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, <i>et al.</i> (4705)
Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil	TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, <i>et al.</i> (4717)
Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria(Comammox <i>Nitrospira</i>) in a Neutral Paddy Soil	WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4727)
Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis	CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (4735)
Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil	CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4744)
Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters	LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4752)
Lead Uptake and Accumulation in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) with Water Management and Selenite Fertilization	WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, <i>et al.</i> (4759)
Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water	YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, <i>et al.</i> (4766)
Oxidation of Humic Acid Complexing As(III) by As(III)-Oxidizing Bacteria	LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, <i>et al.</i> (4778)
A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China: Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition	YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (4783)
Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria <i>Zobellella</i> sp. B307	BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, <i>et al.</i> (4793)
Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17 β -estradiol Degrading Strain <i>Fusarium</i> sp. KY123915	WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, <i>et al.</i> (4802)
Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland	LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, <i>et al.</i> (4809)
Microbial Community Diversity Analysis During Lincomycin Mycelia Dreg with Manure	REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, <i>et al.</i> (4817)
Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms	PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, <i>et al.</i> (4825)
Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash	LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)