

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期

Vol.39 No.11

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

2010~2015年我国水泥工业 NO _x 排放清单及排放特征	蒋春来, 宋晓晖, 钟悦之, 孙亚梅, 雷宇 (4841)
兰州市煅烧污染物排放清单及其对 PM _{2.5} 浓度贡献	郭文凯, 刘晓, 朱玉凡, 陈强, 杜永刚 (4849)
北京地区气溶胶水溶性组分粒径分布特征	杜翔, 赵普生, 苏捷, 董群 (4858)
郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹 (4866)
菏泽市冬季 PM _{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的昼夜变化特征	孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 李静, 魏本杰, 邢继钊 (4876)
我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征	温杰, 杨佳美, 李蒲, 郁佳, 吴建会, 田瑛泽, 张进生, 史国良, 冯银厂 (4885)
嘉兴市 2015 年人为源 VOCs 排放清单	郝欢, 万梅, 戎宇, 兰亚琼, 熊传芳, 晁娜 (4892)
上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险	盛涛, 陈筱佳, 高松, 刘启贞, 李学峰, 伏晴艳 (4901)
SBR 工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征	杨凯雄, 侯红勋, 王颖哲, 史昊然, 许光素, 韩云平, 刘俊新, 李琳 (4909)
太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应	石玉, 周永强, 张运林, 姚晓龙, 黄昌春 (4915)
巢湖 2016 年蓝藻水华时空分布及环境驱动力分析	胡旻琪, 张玉超, 马荣华, 张壹萱 (4925)
蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响	彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (4938)
三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响	陈紫娟, 宋献方, 张应华, 魏潇, 唐瑜, 秦文婧 (4946)
纳米银对胶州湾西北部海区及河口区沉积物反硝化能力和功能基因丰度的影响	白洁, 田延昭, 孙鹏飞, 白晓岩, 李岩然, 赵阳国 (4956)
澜沧江流域水体悬浮颗粒物 δ ¹⁵ N 空间差异及成因分析	唐咏春, 徐飘, 杨正健, 张思思, 刘德富, 纪道斌 (4964)
潮白河冲洪积扇典型包气带剖面反硝化强度垂向空间分布规律	耿宏志, 邹环, 李鸣晓, 张莹, 从辉, 席北斗 (4972)
蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素	张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅 (4981)
典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算	熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 郝卓, 高扬 (4991)
农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响	李玉凤, 刘红玉, 刘军志, 娄彩荣, 王娟 (4999)
城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征	刘雨童, 李田, 彭航宇 (5007)
不同降雨条件下植被对绿色屋顶径流调控效益影响	葛德, 张守红 (5015)
四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用	王丹赫, 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 梁舒静, 汲雨, 奚秀清 (5024)
厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用	卞永荣, 顾宝华, 朱波, 程虎, 谷成刚, 杨兴伦, 宋洋, 王芳, 叶茂, 蒋新 (5036)
光助-二茂铁/H ₂ O ₂ 非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶	张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月起, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)
基于同位素技术的短程硝化过程 N ₂ O 产生途径	杨玉兵, 杨庆, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红 (5051)
基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响	安芳娇, 黄剑明, 黄利, 乔瑞, 王瑾, 陈永志 (5058)
厌氧/好氧 SPNDPR 系统实现低 C/N 城市污水同步脱氮除磷的优化运行	于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 甄建园, 杜世明, 张帆 (5065)
污水处理厂 SNAD 工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (5074)
盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学	唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 张军, 赵红, 韩长民 (5081)
中试 ANAMMOX-ASBR 处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性	张军, 于德爽, 王晓霞, 唐佳佳, 赵红, 韩长民, 应凌俏 (5090)
碳氮比对颗粒污泥 CANON 反应器脱氮性能和 N ₂ O 释放的冲击影响	付昆明, 姜娜, 苏雪莹, 廖敏辉, 仇付国, 曹秀芹 (5101)
污泥性质对微波预处理-厌氧消化的影响及古菌群落结构分析	房平, 唐安平, 付兴民, 李伟, 文洋, 佟娟, 魏源送 (5108)
重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析	伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 杨志敏, 陈玉成 (5116)
韩江流域土壤中有有机氯农药的特征分布	刘佳, 丁洋, 祁士华, 瞿程凯 (5127)
有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源	杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (5135)
纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的 α-HCH	姚静波, 周杰, 王明新, 苟志祥, 薛金娟 (5142)
株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征	申丽, 李振桦, 曾伟民, 余润兰, 吴学玲, 李交昆, 王烁琨 (5151)
生物炭对施粪肥土壤中根际真菌群落多样性及相互作用的影响	王丹丹, 杨泽平, 赵远, 梁玉婷 (5163)
生物炭负载氮还田对水稻生长、根系形态及氮素利用的影响	俞映惊, 王悦满, 侯朋福, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红 (5170)
颗粒有机质对水稻镉吸收及转运的影响	郭毅轩, 赵秀兰 (5180)
施肥对向日葵吸收积累 Cd 的影响	曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊梅, 郑国砥, 卢一富 (5189)
不同水稻品种对重金属的积累特性	林小兵, 周利军, 王惠明, 刘晖, 武琳, 俞莹, 胡敏, 何波, 周青辉, 黄欠如 (5198)
芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤	曾鹏, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 黄博 (5207)
三峡库区典型河流水-气界面 CO ₂ 通量日变化观测及其影响因素分析	罗佳宸, 李思悦 (5217)
富营养化湖区 CH ₄ 排放特征及其影响因素	商东耀, 肖启涛, 胡正华, 谢燕红, 黄文晶, 张弥 (5227)
短期放牧对半干旱草地生态系统 CO ₂ 和 N ₂ O 排放的影响	申颜, 孙建平, 罗玉坤, 刁华杰, 闫卫东, 王常慧, 董宽虎 (5237)
覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响	罗晓琦, 张阿凤, 陈海心, 冯浩 (5246)
臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物 (BVOCs) 影响的研究进展	冯兆忠, 袁相洋 (5257)
地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展	杜新强, 方敏, 冶雪艳 (5266)
污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素	张翔宇, 李茹莹, 季民 (5276)
《环境科学》征订启事 (4848) 《环境科学》征稿简则 (4990) 信息 (5188, 5216, 5236)	

地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展

杜新强^{1,2}, 方敏^{1,2}, 冶雪艳^{1,2*}

(1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130021; 2. 吉林大学地下水资源与环境教育部重点实验室, 长春 130021)

摘要: 地下水“三氮”污染来源的识别研究对污染控制与修复有重要的意义。在阐述地下水“三氮”污染来源(大气氮沉降、土壤天然有机氮矿化、地表径流氮输入、人类活动氮排放等)及其在我国的分布特征的基础上,总结了国际上常用的“三氮”污染来源识别方法,包括水化学方法、统计学相关方法、区域氮平衡法、稳定同位素示踪法及一些新型示踪方法。指出由于“三氮”污染来源的多样性及污染形成机制的复杂性,单一识别方法在应用中均有较明显的局限性,目前主流识别手段为稳定同位素示踪法与多种识别方法相综合。进一步提出要加强新型示踪方法的开拓、定量识别方法的优化,污染源识别与迁移转化机制、地下水补排条件、地下水-地表水转化关系等研究相结合为未来发展的主要趋势。

关键词: 地下水; “三氮”污染; 污染来源; 污染源识别; 同位素示踪

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)11-5266-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201802088

Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods

DU Xin-qiang^{1,2}, FANG Min^{1,2}, YE Xue-yan^{1,2*}

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130021, China; 2. Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract: The identification of the main inorganic nitrogen (MIN, referring to NH_4^+-N , $\text{NO}_3^- -\text{N}$, and $\text{NO}_2^- -\text{N}$) pollution sources in groundwater is of great significance to its control and repair. A review of the MIN sources in groundwater and the main identification methods was conducted. The main sources of MIN pollution in groundwater (atmospheric nitrogen deposition, soil natural organic nitrogen mineralization, nitrogen from streams, and nitrogen emission from human activity), and its distribution in China were expounded. The common methods for tracing MIN sources include hydrochemical analysis, statistical estimation, regional nitrogen balance evaluation, stable isotopes tracer, and new types of tracers. Because of the variety of nitrogen sources and the complexity of the MIN pollution formation mechanism, the single identification methods shared limitations in application, whereas more comprehensive ones, especially the stable isotope tracer integrated with other methods, were mainstream. Furthermore, future research prospects, including the development of new types of tracing methods, the optimization of quantification methods, the integration of research on pollution source identification, transformation mechanism, groundwater recharge and discharge condition, and groundwater-surface water conversion, have been put forward.

Key words: groundwater; inorganic nitrogen pollution; pollution source; nitrogen source identification; isotope tracing

“三氮”,即氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮,是水体中无机氮的主要存在形态^[1]。一般而言,地下水硝酸盐氮通常属于常量组分,硝酸盐污染也较为普遍;亚硝酸盐氮虽属微量组分,但因其毒性而受到关注^[1];地下水中的氨氮,往往是农业与生活新近污染的重要标志^[2,3]。人体过量摄取亚硝酸盐与硝酸盐会导致高铁血红蛋白症(尤其是婴幼儿)、损害DNA,并致使罹患胃癌的可能性增大^[4~7],而过量摄取氨氮则会引发嗅觉与味觉疾病^[4]。“三氮”作为地下水质量评价常规指标,我国地下水环境质量标准(GB/T 14848-2017)Ⅲ类水浓度限值为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{NO}_3^- -\text{N}$)、 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{NH}_4^+ -\text{N}$) 和 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{NO}_2^- -\text{N}$),生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)的限值分别为 20、0.5 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;世界卫

生组织(WHO)的饮用水相应指标限值分别为 10、0.5 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[4,8,9]。

地下水氮污染是农业活动与生活污染的主要特征之一^[1,10]。在 1980 年代,我国仅部分地区(如兰州市马滩水源地)出现地下水中硝酸盐氮严重超标现象^[11],随着人口增加、城市化发展、工业废水的大量排放以及农业氮肥的过量施用,地下水中氮污染问题愈加严重,2010 年我国 182 个主要城市 57% 监测井的地下水中硝酸盐未达到 WHO 饮用水质标准^[12]。与此同时,全球地下水氮污染形势也愈

收稿日期: 2018-02-10; 修订日期: 2018-04-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0406002)

作者简介: 杜新强(1977~),男,博士,教授,主要研究方向为地下水资源评价与管理, E-mail: duxq@jlu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: yexy@jlu.edu.cn

发严峻^[11]。

由于氮污染来源的多样性，氮污染机制的复杂性，氮污染控制与治理的迫切性，地下水“三氮”污染的来源及其识别研究对污染控制、治理及相关产业管理制度（如农田施肥）的高效开展有重要的意义。本文梳理、总结了地下水“三氮”污染主要来源及溯源研究方法，以期为继续深入推进地下水“三氮”污染的系统调查、机制研究以及污染防治提供参考。

1 地下水中氮素来源

地下水氮污染状况与人类社会的发展有很大的相关性^[3, 10, 12]，结合氮在大气、水、生物、岩石各圈层循环途径综合分析，地下水中氮素来源包括：①大气中含氮化合物通过降水、气溶胶、尘土颗粒等形式降落，即大气氮的干、湿沉降^[13~15]；②地表土壤和植物体内丰富的有机氮矿化^[16~21]；③地表富营养化水体的补给^[22, 23]；④人类生活、农、工业生产活动的氮排放^[24~26]。

1.1 大气氮沉降

就沉降方式而言，大气氮沉降以湿沉降为主，丰水期时氮沉降速率较枯水期大，氮沉降量呈现较明显的季节分异特征^[27~29]；就氮化物形态而言，主要沉降氮化物为无机氮中的 NO_x 与 NH_x，以往在

计算氮沉降总量时常忽略有机氮沉降量，现有研究表明，有机氮的考虑会使得总沉降量的计算值增大 20% 左右^[30, 31]。一般情况下，NO_x 来源于化石燃料的燃烧及高层大气雷电反应，NH_x 则主要来源于农业氮肥、土壤、牲畜粪便的挥发^[14, 32]。因此，NH_x 与 NO_x 比值可反映氮沉降主要来源，通常在工业区 NH_x/NO_x < 1，在农业区 NH_x/NO_x > 1，自然生态系统中 NH_x/NO_x = 1^[29]。从全球尺度来看，NO_x 最大沉降量在北半球工业国家及热带生物化石燃料消耗较多的地区，而 NH_x 最大沉降量在欧洲、中国、印度尼西亚等地区^[30]；在我国，大气氮沉降速率总体呈现东南高、西北低的格局，多年氮沉降速率最大、增长速率最大值出现在华北、华中、东北的农田区域^[13]。

由于化石燃料的大量燃烧与农业氮肥的挥发，大气氮沉降速率呈现逐年增大趋势，总量不可小觑^[13, 30, 32~35]（表 1）。据刘学军等^[35]的研究，我国大气氮沉降量高达 1.8 × 10⁷ t·a⁻¹，相当于年氮肥施用量的 60%。现有研究表明，氮化物沉降于地表土壤、植物体、水体，通过淋滤、径流排泄等方式进入地下水，成为地下水中“三氮”污染来源之一^[36~38]。但是，目前在地下水污染源研究中大气氮沉降部分尚未受到重视，在地下水氮输入通量的计算工作中也常忽略大气氮沉降量部分。

表 1 不同地区大气氮沉降特征¹⁾

监测年份	研究区	沉降量(以 N 计)/kg·(hm ² ·a) ⁻¹			文献
		干沉降	湿沉降	总沉降	
1999 ~ 2001	美国新泽西州塔克顿	0.23 ~ 1.36 *	0.34 ~ 23.01 *	0.57 ~ 24.37 *	[39]
2001 ~ 2002	日本佐渡岛	0.42 ~ 0.98 *			[40]
2000 ~ 2005	0° ~ 50°N 大西洋	0.29 ~ 1.27	0.90 ~ 2.62 *	1.16 ~ 3.65 *	[41]
	0° ~ 50°S 大西洋	0.122 ~ 0.49	0.13 ~ 2.09 *	0.25 ~ 2.45 *	
2005 ~ 2006	中国黄海岸	0.72 ~ 6.21	0.07 ~ 48.40	0.79 ~ 54.61	[36]
2007	新加坡(全国)	6.50 ± 1.40	31.40 ± 6.50	37.9 ± 6.50	[42]
2008 ~ 2009	中国黄淮海平原内地	25.1			[43]
2008 ~ 2009	美国科罗拉多州	1.97	1.68	3.65	[27]
2010	中国(全国)	3.0 *	4.9 *	7.9 *	[33]
2011 ~ 2014	西班牙 LaMajúa			2.79 *	[29]
	西班牙 San Isidro			4.56 *	

1) * 表示不包含有机氮

1.2 土壤天然有机氮矿化

地表土壤为丰富的有机氮库，土壤有机氮矿化是造成地下水“三氮”高背景值的重要原因。70 年代珠江三角洲农民发现当地埋深 20 ~ 50m 的地下水含有丰富的铵盐，称之为“肥水”并用以灌溉，Jiao 等^[21]的分析认为，该处地下水高浓度铵盐为天

然来源；林学钰等^[44]在对松嫩平原地下水原生有害组分分布的研究中提到：由于中深层承压含水层的还原条件及沉积物淤泥层的影响，松嫩盆地约 60% 区域的地下水氨氮为天然背景值超标。目前对于沙漠半干旱地区、海相、湖相、冰碛沉积地区土壤有机氮矿化导致的氨氮超标问题均有所报

道^[19~21], 如 Norrman 等^[17]的研究表明, 越南河内红河三角洲地下水中高浓度 NH_4^+ 来源于泥炭层有机氮矿化; Du 等^[18]指出江汉平原浅层地下水高浓度 NH_4^+ 为土壤有机氮矿化所致; 但总体而言, 目前研究对土壤有机氮矿化等天然氮来源对地下水“三氮”分布的影响程度不足, 成果相对较少。

1.3 径流氮输入

近年来水体氮富集造成河流、湖泊富营养化问题日益严重(如我国太湖、巢湖、滇池等流域), 使得接受地表径流补给的含水层“三氮”污染加剧。地表径流对地下水的污染不仅表现在污染水体的接触、混合、交换作用, 还体现在潜流带的截留作用使得污染物富集造成二次污染。据 Lasagna 等^[45]的研究, 作为地表水与地下水的交换界面, 潜流带由富氧环境逐渐过渡至缺氧环境, 水中各组分在此发生复杂的生物地球化学反应, 一方面对 NO_3^- 、 NH_4^+ 分别起到了还原、吸附的作用, 另一方面使得氮素在此下沉聚集, 并在地表水与地下水的交换过程进一步成为地下水“三氮”的污染源。有研究表明, 在黄河三角洲、白洋淀地区、澳大利亚墨累河流域、美国阿肯色河沿岸等近河含水层地下水“三氮”污染一定程度受地表水补给影响^[3, 22, 36, 46~48]。区域地表水与地下水补排关系, 河岸带、潜育带氮素迁移转化关系等的确定对地下水“三氮”污染源的研究有重要意义。

1.4 人类活动氮排放

人类活动氮排放是世界范围地下水“三氮”污染主要来源。有研究认为, 地下水 NO_3^- -N $> 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 即可认为地下水水质恶化为人类活动所致^[49]。人类活动氮污染一般分为农业污染和非农业污染两大类。

农业污染包括灌溉施肥和畜牧业污染, 因其影响范围大且难以控制, 在环境污染中所占比例越来越大。其中, 农田 N 肥的施用是造成地下水“三氮”污染的重要原因, 据统计, 1940 年以前, 全球 N 肥产量仅为 $1 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$, 现已呈指数增长至 $80 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[50], 化肥 N 仅有 10% 被植物利用^[51], 5% ~ 10% 会淋失至地下水中^[52]; 据 Gao 等^[53]的研究, 在我国, 因淋失而进入地下水的氮素有 50% 来自于农田土壤; 灌溉用水中氮素也会随水体渗入地下水中^[41]; 畜牧业排放 N 主要为有机氮, 在环境中通过矿化作用、硝化作用成为地下水中“三氮”组分。

非农业污染主要包括养殖业及污水管网、化粪池、垃圾填埋场渗漏、生活污水(废物)排放、工业

排污、建筑垃圾等造成的污染。Wakida 等^[26]对英国诺丁汉市地下水 NO_3^- 污染来源调查表明, 污染土地(含垃圾填埋场)来源的地下水氮负荷占总量的 38% [$8.0 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$], 污水管道占 13% [$2.7 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$], 建筑垃圾占 3%。

1.5 我国地下水“三氮”污染分布及其来源特征

根据环境保护部 2010 年水质评估报告, 我国地下水“三氮”超标点主要分布在工、农业高度发展的人口密集地区, 如山东、河南、四川、湖北、广东、江苏; 其中, NO_3^- -N 浓度超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的地下水样分别有 64% 与 74% 来自于华北平原^[12, 54]。Gu 等^[12]对环境保护部水质评估数据进行分析, 结果表明: 在我国, 工业用地下伏地下水 NO_3^- -N 浓度中位数为各土地利用类型之最 ($34.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 其次分别为城市居民用地 ($10.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 农田 ($4.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 农村居民用地 ($4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 自然生态区 ($0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); 从各地区污染源分布来看, 农业省份如山东、河南, 地下水 50% 以上的氮素来源于农业活动, 而工业省份如广东、江苏, 垃圾填埋场氮渗漏占地下水氮素来源的 50% 以上, 在一些西部地区, 如西藏, 地下水氮素则主要来源于草地天然氮。

2 “三氮”污染溯源研究方法

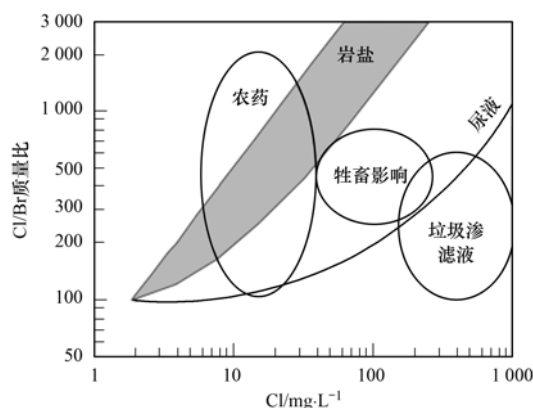
2.1 水化学方法

地下水化学组分能够反映地下水的形成条件, 也隐含污染来源信息, 常通过分析地下水中化学组分间的相关关系判断污染来源。如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 是农业常用化肥 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ 的组分, 可通过上述离子与 NO_3^- 相关性信息推测地下水氮污染是否来源于化肥施用^[55]; Cl^- 在市政污水、牲畜粪便中大量存在, $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值的大小可作为硝酸盐污染源判别的佐证^[36, 56, 57]; DOC 是土壤高含量有机氮矿化的并生物, 地下水中 DOC 含量可辅助证明土壤有机质矿化造成的“三氮”超标^[18]。

卤族元素由于其化学性质的稳定性, 在地表、地下环境中不易受生物化学作用的影响, 且 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等离子广泛地存在于雨水、污水、化粪池中, 常作为保守的污染源指示剂^[58]; 多种离子的综合应用, 则能更有效地识别污染源^[59], 其中, Cl/Br 值在废水污染识别应用中已有较长的历史, 不同污染源的 Cl/Br 值在以往研究中有较多的记载^[60~63]。Katz 等^[60]提出了一种基于 Cl/Br 值结合

Cl^- 浓度识别水中污染来源的方法,系统地总结了不同污染物的 $\text{Cl}/\text{Br}-\text{Cl}^-$ 分布特征(图 1); Panno 等^[64]建立了一套 $\text{I}/\text{Na}-\text{Br}^-$ 污染源识别系统(图 2), Pastén-Zapata 等^[58]将此系统应用在墨西哥东北含水层硝酸盐污染研究中,验证了其有效性。

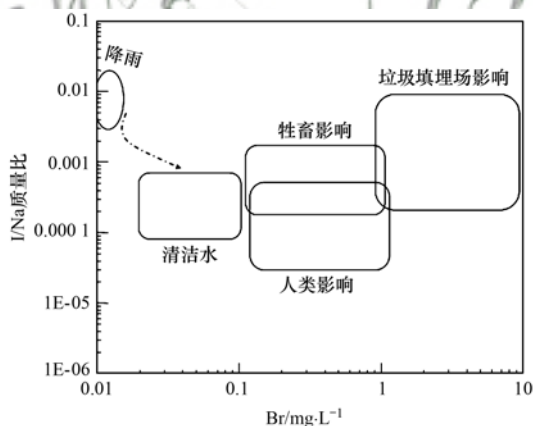
由于污染物中化学组分的分布有区域和时间的差异性,且在多种污染综合作用下变异性较大,对污染源有较大的掩蔽性。因此,单纯用化学方法识别污染源存在着较大的不确定性,目前国际上主要将此方法与其它溯源识别方法相结合,作为地下水“三氮”污染源识别的辅助方法加以应用。



修改自文献[58]

图 1 不同污染来源水体 $\text{Cl}/\text{Br}-\text{Cl}^-$ 分布

Fig. 1 Relationship between Cl/Br ratio and Cl concentration in water from different pollution sources



修改自文献[58]

图 2 不同污染来源水体 $\text{I}/\text{Na}-\text{Br}^-$ 分布

Fig. 2 Relationship between I/Na ratio and Br concentration in water from different pollution sources

2.2 统计学相关方法

不同于地表水污染及其他保守物质的污染,“三氮”污染物在进入地下环境的过程会历经一系列物理、化学、生物反应过程,环境因素对“三氮”浓度有较大的影响,从而使得污染源的判别较为困

难。统计学方法通过分析地下水“三氮”浓度分布状况与土地利用类型、水环境指标等各因子间的相关性,对污染来源进行推断。

地下水“三氮”污染源识别常用的统计学方法包括单(多)变量相关分析法、因子分析法、聚类分析法和主成分分析法、对应分析法等多元统计方法,基于 GIS 技术的地质统计学空间相关性分析方法也有应用^[65~71]。Lambrakis 等^[66]运用因子分析法和聚类分析法识别了研究区地下水硝酸盐污染,主要受区域中心的农业活动(施肥)影响; Arauzo 等^[72]通过主成分分析法证明西班牙中部塔霍河盆地地下水硝酸盐污染风险主要影响因素是土地利用类型,并结合土地利用状况判断污染主要来自于生活污染和农业污染的混合影响。

运用统计学方法识别污染源的优势在于可将各影响因素分出层次,凸显主控因素,减小环境因素对污染源判别的干扰。但此类方法对数据样本量及信息量有较高的要求,且对污染源的识别较模糊,应用中有一定的局限性。

2.3 区域氮平衡法

在大区域尺度地下水氮污染研究中,通过建立不同污染排放单元(化肥、养殖业、工业排污等)的 N 排放负荷与 N 产出(如作物氮产量)及地下水含氮量的平衡模型,识别 N 污染源并计算不同污染源的贡献比例。

总 N 平衡模型(gross nitrogen balance, GNB)是一种典型的区域尺度农业氮平衡计算方法,其基本思想是将总 N 输入减去总 N 产出进行平衡分析。其中,总 N 输入项包括:①土壤生物 N 固定量;②大气氮沉降量;③牲畜粪便;④化肥;总 N 产出项为作物含氮量^[73]。Wick 等^[24]将该模型运用于奥地利地下水 NO_3^- 污染来源确定及污染强度预测中,充分分析土壤性质、土地利用类型、气候等因素对 NO_3^- 浓度的影响,建立地下水 NO_3^- 浓度与 GNB 计算结果及相关影响因素的函数关系,并验证了该方法的有效性。

社会与自然生态系统耦合模型(CHANS)将不同来源 N 间相互作用及总负荷相综合以识别特定环境 N 来源^[74~76]。Gu 等^[12]将其应用于我国不同省份地下水 NO_3^- 污染源及污染驱动因子解析中,识别了不同省份主要污染来源,并确定了不同污染源的贡献比例。

2.4 稳定同位素示踪法

利用稳定同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{11}\text{B}$ 识别污染来源

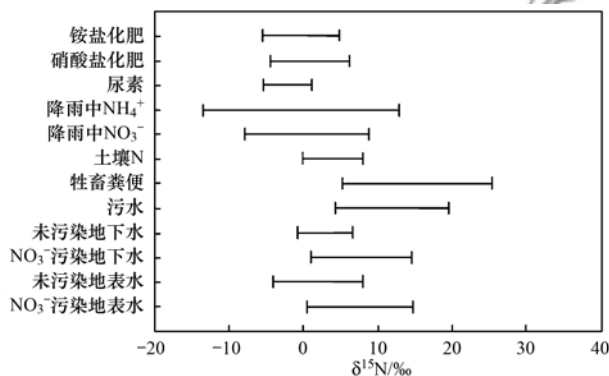
在地下水“三氮”污染研究中有广泛的应用,其发展经历了以下两个阶段。

2.4.1 定性阶段

(1) $\delta^{15}\text{N}$ 示踪法

氮化物在进入地下水的过程中,氮同位素会经历不同程度的分馏过程,导致不同污染来源水体“三氮”的 $\delta^{15}\text{N}$ 值有不同的分布范围,通过测定地下水 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值,确定其取值所处区间便可推断其污染来源。Xue 等^[77]对不同污染来源水体 $\delta^{15}\text{N}$ 值进行了整理,如图3所示。不同于传统水化学法及统计学方法, $\delta^{15}\text{N}$ 示踪法能直接识别污染源,且对污染源的定位更为精准,因此,随着70年代以来氮同位素测试技术的发展, $\delta^{15}\text{N}$ 示踪法在世界范围内得到了广泛的应用^[23, 77]。

但是,由于不同污染源的 $\delta^{15}\text{N}$ 分布区间有所重叠,且存在地区和时间差异性,加之硝化、反硝化以及氨挥发等作用过程会使氮同位素分馏,使得 $\delta^{15}\text{N}$ 在一定程度上可能偏离理论分布区间。



修改自文献[77]

图3 不同污染来源稳定同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 分布

Fig. 3 Typical ranges of $\delta^{15}\text{N}$ values from different pollution sources

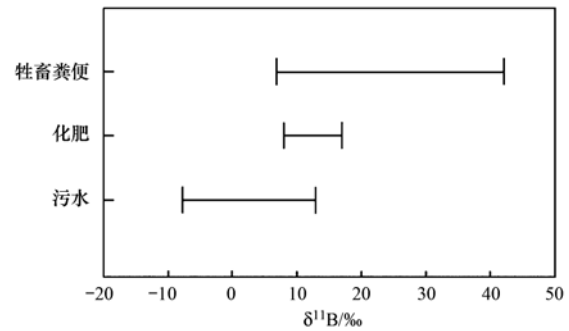
(2) $\delta^{11}\text{B}$ 示踪法

硼(B)在水中有较高的溶解度,以微量、痕量元素形式存在于各类水体中,且性质较为稳定。污水、牲畜粪便与化肥中均含有微量B,且 $\delta^{11}\text{B}$ 值分布在特定的范围,根据Xue 等^[77]的整理,如图4所示。 $\delta^{11}\text{B}$ 示踪法在污水、牲畜粪便、化肥所致的地下水氮污染源的识别中有较多的应用^[78, 79],但该方法同样存在同位素分馏(吸附和矿物沉淀过程中)导致的同位素特征值偏离理论值的问题^[77]。

2.4.2 定量阶段

(1) $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 双同位素示踪法

Kendall^[80]总结了不同来源硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的分布区间,如图5所示,并提出了联合运用 $\delta^{15}\text{N}$ 、



数据源于文献[77]

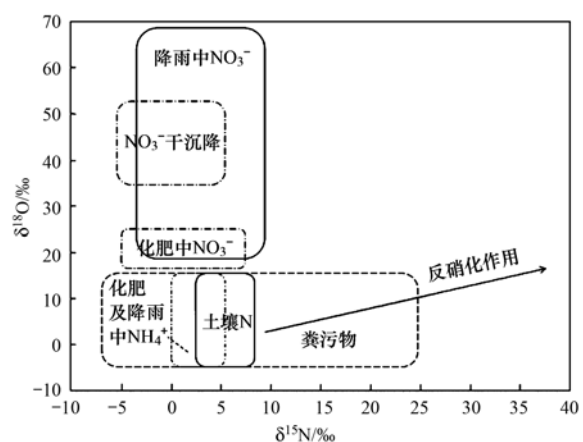
图4 不同污染来源稳定同位素 $\delta^{11}\text{B}$ 分布

Fig. 4 Distribution of $\delta^{11}\text{B}$ values from different pollution sources

$\delta^{18}\text{O}$ 双同位素示踪识别硝酸盐污染源的方法。 $\delta^{18}\text{O}$ 的加入改善了单一氮同位素特征值取值区间重叠的问题,拓宽了识别范围。同时,通过同位素质量平衡混合模型[式(1)],双同位素示踪法实现了污染源贡献比例的定量确定,但该模型仅能定量确定3种及以下潜在污染源对硝酸盐污染的贡献比例,对更多污染来源的识别作用有限;同样,双同位素法仍然无法解决硝化作用、反硝化作用造成的同位素特征值偏差问题。

$$\begin{aligned} \delta^{15}\text{N}_w &= f_a \delta^{15}\text{N}_a + f_b \delta^{15}\text{N}_b + f_c \delta^{15}\text{N}_c \\ \delta^{18}\text{O}_w &= f_a \delta^{18}\text{O}_a + f_b \delta^{18}\text{O}_b + f_c \delta^{18}\text{O}_c \\ 1 &= f_a + f_b + f_c \end{aligned} \quad (1)$$

式中,w代表水体;a、b、c分别代表3种潜在污染源; f_a 、 f_b 、 f_c 为3种潜在污染源对水体硝酸盐污染的贡献率。



修改自文献[80]

图5 不同污染来源硝酸根稳定同位素 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{15}\text{N}$ 分布

Fig. 5 Schematic of typical ranges of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of nitrate from various sources

(2) 贝叶斯同位素混合模型

Moore 等^[81]为了解决同位素混合模型在物质组

分构成比例的定量计算不确定性问题，提出了贝叶斯同位素混合模型(Bayesian isotope mixing model)，将组分多样及同位素分馏带来的不确定性纳入其中，并编写了相应的 Mix SIR 程序；Parnell 等^[82]将该程序导入 SIAR(stable isotope analysis in R)软件包。Xue 等^[83]将氮氧双同位素示踪法与贝叶斯同位素混合模型相结合，应用到水体硝酸盐污染源的识别中，实现了多种潜在氮污染源对水体硝酸盐污染贡献比例的定量确定。

贝叶斯同位素混合模型的引入解决了传统氮、氧同位素示踪法只能确定 3 种及以下污染源的贡献比例问题，减小了同位素分馏带来的不确定性，为地下水硝酸盐污染源贡献比例的定量研究带来了突破^[37, 57, 84]；但由于氮氧同位素特征值的时间变异，污染源贡献比例计算的不确定性并不能完全消除^[83]。

2.5 新型示踪方法

目前氮氧双同位素法难以区分化肥和牲畜粪便所致的氮污染，Nakagawa 等^[85]将粪醇(coprotanol)作为示踪剂研究地下水硝酸盐污染。粪醇是高等动物肠道中胆固醇在微生物作用下的还原产物，存在于牲畜粪便中，受牲畜污染的地下水理论上具有较高的粪醇浓度。基于此，Nakagawa 等利用粪醇示踪剂

识别了日本岛原市地下水硝酸盐污染来源，并结合氮氧同位素示踪法证实了该方法的可行性，指出粪醇可作为同位素示踪法的补充更准确地识别氮污染源。

2.6 综合识别方法

由于单种氮污染源识别方法均有其局限性，近年来多数研究者在地下水氮污染源识别工作上选择多种方法相结合(尤以稳定同位素示踪法分别与水化学法、统计学法的联合最为常见)，取得了较好的污染源识别结果(表 2)。

地下水补给来源、年龄、微生物群落、有机物种类及结构的确定对水中“三氮”来源及所经历的反应过程的分析有较大的意义。因此，相应研究手段如³H 同位素示踪测年、氯氟化碳(CFCs)示踪、分子生物方法、三维荧光技术(3DEEM)等常作为稳定同位素示踪法、水化学法等 N 源识别方法的辅助手段^[38, 86~88]。如 Kim 等^[86]综合应用微生物群落分析、水化学法、氮氧稳定同位素法识别了韩国 Haean 盆地地下水中 NO₃⁻ 来源；Anornu^[87]通过 NO₃⁻/Cl⁻ 值确定了加纳白伏塔河流域受人类活动影响地下水水样比例，通过氮氧稳定同位素示踪法确定水中 NO₃⁻ 主要来源于牲畜粪便，并运用统计学方法分析³H 与 NO₃⁻ 浓度间的相关性，表明 NO₃⁻

表 2 地下水氮污染来源及识别方法

Table 2 Sources and identification methods of groundwater nitrogen pollution					
年份	研究区	污染组分	污染源识别方法	N 污染来源	文献
1998	美国 Waquoit Bay 流域	NH ₄ ⁺ 、NO ₃ ⁻	δ ¹⁵ N示踪	海产品养殖；沉积物有机质	[23]
2008	博茨瓦纳哈拉哈里沙漠	NO ₃ ⁻	δ ¹⁵ N、δ ¹⁸ O双同位素示踪、补排条件、水化学特征分析	非饱和带土壤氮(自然来源)	[16]
2008	菲律宾马尼拉、印尼雅加达、泰国曼谷	NH ₄ ⁺ 、NO ₃ ⁻	δ ¹⁵ N、δ ¹⁸ O双同位素示踪、GIS 空间相关性分析	污水管道泄漏	[71]
2015	中国山东桓台县	NO ₃ ⁻	δ ¹⁵ N、δ ¹⁸ O双同位素示踪、水化学特征分析、决策树分析	农业活动	[89]
2013	中国陕西泾惠渠灌区	NO ₃ ⁻	δ ¹⁵ N示踪、水化学特征分析	主要为化肥污染；其次为牲畜粪便污染	[56]
2013	意大利伦巴第平原	NO ₃ ⁻	δ ¹⁵ N、δ ¹⁸ O、δ ¹¹ B示踪	合成肥料	[79]
2016	希腊 Asopos 盆地	NO ₃ ⁻	PCA、贝叶斯同位素混合模型	废弃物(城市、工业区)、化肥、粪肥(城市周边)、土壤有机物(远郊)	[37]
2017	日本岛原市	NO ₃ ⁻	δ ¹⁵ N、δ ¹⁸ O双同位素示踪、粪醇(coprotanol)示踪	化肥污染、牲畜粪便	[85]
2017	美国渥太华县	NH ₄ ⁺	δ ¹⁵ 示踪、地下水年龄测定	冰碛沉积物有机氮矿化(自然来源)	[19]
2017	中国江汉平原	NH ₄ ⁺	δ ¹⁵ N示踪、水化学特征分析	土壤有机物(自然来源)	[18]
2017	中国鄱阳湖流域	NH ₄ ⁺ 、NO ₃ ⁻	δ ¹⁵ N、δ ¹⁸ O双同位素示踪、物理化学数值模拟	粪肥、生活污水	[90]
2017	中国秦淮河流域	NO ₃ ⁻	δ ¹⁵ N、δ ¹⁸ O双同位素示踪、水化学、微生物群落分析、贝叶斯同位素混合模型	化肥、牲畜粪便、污水	[91]
2018	中国白洋淀流域	NO ₃ ⁻	地下水-地表水补排关系分析、δ ¹⁵ N示踪	地表水、土壤、化肥	[92]

污染主要在年轻水体中,进一步确定了 NO_3^- 污染受人类活动影响; Ma 等^[88]通过 Na^+/Cl^- 值确定我国东北地区某垃圾填埋场地下水中 NO_3^- 来源于人为污染,采用三维荧光技术分析了水中溶解有机物的组成结构,识别出源于垃圾渗滤液的地下水污染,采用氮氧稳定同位素示踪法识别出污水和有机肥的污染。

3 展望

(1)目前地下水“三氮”污染来源的研究以人类活动所致的 NO_3^- -N 污染为主,须加强对地下水 NH_4^+ -N 以及 NO_2^- -N 污染形成的研究,并重视地下水“三氮”天然背景值调查工作。

(2)大气氮沉降量因其较快的增长速度成为地下水“三氮”来源中不可忽视的一部分,但由于其组分多样,在环境中经历的反应过程复杂,且指示因子较少,目前的研究手段相对单一,应进一步加强对地下环境中大气氮沉降来源的识别和定量评价。

(3)地下水“三氮”污染来源识别方面,目前已有研究方法能有效地实现污染源的定性识别,但污染源贡献比例的定量识别准确率和效率有待提高,因此,开拓新型示踪方法,加强污染源定量识别技术手段的探究应为未来研究的重要方向。

(4)地下水“三氮”的形成是污染源输入与环境因素共同作用的结果,氮素在环境中经历的物-化-生反应及地下水的补给稀释作用对污染源的识别有较大的干扰,因此,污染源识别与迁移转化机制、地下水补排条件、地下水-地表水转化关系相结合的综合研究为未来发展的主要趋势。

(5)不同于发达国家,目前点源污染在我国仍然没有得到有效的控制,垃圾填埋场渗漏是我国增长速率最大的地下水氮素来源;在污染源识别方面,我国目前常采用的方法相对单一,对新型识别方法的研发与应用较少。因此,对我国而言,加强点源污染的控制,丰富污染源识别手段,开发新型识别方法,应是今后相关研究工作的重点。

参考文献:

- [1] 沈照理. 水文地球化学基础[M]. 北京:地质出版社, 1993.
- [2] Li P Y, Wu J H, Qian H. Hydrochemical appraisal of groundwater quality for drinking and irrigation purposes and the major influencing factors: a case study in and around Hua County, China[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2016, **9** (1): 15.
- [3] Zuo R, Chen X J, Li X B, *et al.* Distribution, genesis, and pollution risk of ammonium nitrogen in groundwater in an arid loess plain, northwestern China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2017, **76**(17): 629.
- [4] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. Vol. 1, (3rd Ed)[M]. World Health Organization, 2008.
- [5] Johnson P T J, Townsend A R, Cleveland C C, *et al.* Linking environmental nutrient enrichment and disease emergence in humans and wildlife[J]. *Ecological Applications*, 2010, **20** (1): 16-29.
- [6] Townsend A R, Howarth R W, Bazzaz F A, *et al.* Human health effects of a changing global nitrogen cycle[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2003, **1**(5): 240-246.
- [7] Dorsch M M, Scragg R K R, McMichael A J, *et al.* Congenital malformations and maternal drinking water supply in rural south Australia: a case-control study[J]. *American Journal of Epidemiology*, 1984, **119**(4): 473-486.
- [8] GB/T 14848-2017, 地下水质量标准[S].
- [9] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [10] Denk T R A, Mohn J, Decock C, *et al.* The nitrogen cycle: A review of isotope effects and isotope modeling approaches[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2017, **105**: 121-137.
- [11] 张明泉, 高洪宣, 吴克俭. 兰州马滩水源地 NO_3^- 污染环境条件分析[J]. *环境科学*, 1990, **11**(5): 79-82.
Zhang M Q, Gao H X, Wu K J. A survey on the cause of nitric radical (NO_3^-) pollution in Matan water-supply, source site of Lanzhou city[J]. *Environmental Science*, 1990, **11**(5): 79-82.
- [12] Gu B J, Ge Y, Chang S X, *et al.* Nitrate in groundwater of China: Sources and driving forces[J]. *Global Environmental Change*, 2013, **23**(5): 1112-1121.
- [13] 顾峰雪, 黄政, 张远东, 等. 1961-2010 年中国区域氮沉降时空格局模拟研究[J]. *生态学报*, 2016, **36**(12): 3591-3600.
Gu F X, Huang M, Zhang Y D, *et al.* Modeling the temporal-spatial patterns of atmospheric nitrogen deposition in China during 1961-2010[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2016, **36**(12): 3591-3600.
- [14] Zhou J, Cui J, Fan J L, *et al.* Dry deposition velocity of atmospheric nitrogen in a typical red soil agro-ecosystem in Southeastern China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, **167**(1-4): 105-113.
- [15] 孙志高. 三江平原沼泽湿地氮循环[M]. 北京:科学出版社, 2014.
- [16] Stadler S, Osenbrück K, Knöller K, *et al.* Understanding the origin and fate of nitrate in groundwater of semi-arid environments[J]. *Journal of Arid Environments*, 2008, **72**(10): 1830-1842.
- [17] Norman J, Sparrenbom C J, Berg M, *et al.* Tracing sources of ammonium in reducing groundwater in a well field in Hanoi (Vietnam) by means of stable nitrogen isotope ($\delta^{15}\text{N}$) values[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, **61**: 248-258.
- [18] Du Y, Ma T, Deng Y M, *et al.* Sources and fate of high levels of ammonium in surface water and shallow groundwater of the Jiangnan Plain, Central China[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017, **19**(2): 161-172.
- [19] Lingle D A, Kehew A E, Krishnamurthy R V. Use of nitrogen isotopes and other geochemical tools to evaluate the source of ammonium in a confined glacial drift aquifer, Ottawa County, Michigan, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 2017, **78**: 334-

- 342.
- [20] Schilling K E. Occurrence and distribution of ammonium in Iowa groundwater[J]. *Water Environment Research*, 2002, **74**(2): 177-186.
- [21] Jiao J J, Wang Y, Cherry J A, *et al.* Abnormally high ammonium of natural origin in a coastal aquifer-aquitard system in the Pearl River Delta, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(19): 7470-7475.
- [22] Brauns B, Bjerg P L, Song X F, *et al.* Field scale interaction and nutrient exchange between surface water and shallow groundwater in the Baiyang Lake region, North China Plain[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **45**: 60-75.
- [23] McClelland J W, Valiela I. Linking nitrogen in estuarine producers to land-derived sources [J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, **43**(4): 577-585.
- [24] Wick K, Heumesser C, Schmid E. Groundwater nitrate contamination: factors and indicators [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, **111**: 178-186.
- [25] Sutton M A. The European Union nitrogen assessment: sources, effects and policy perspectives [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
- [26] Wakida F T, Lerner D N. Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study [J]. *Water Research*, 2005, **39**(1): 3-16.
- [27] Benedict K B, Carrico C M, Kreidenweis S M, *et al.* A seasonal nitrogen deposition budget for Rocky Mountain National Park[J]. *Ecological Applications*, 2013, **23**(5): 1156-1169.
- [28] Qi J H, Shi J H, Gao H W, *et al.* Atmospheric dry and wet deposition of nitrogen species and its implication for primary productivity in coastal region of the Yellow Sea, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **81**: 600-608.
- [29] Calvo-Fernández J, Marcos E, Calvo L. Bulk deposition of atmospheric inorganic nitrogen in mountainous heathland ecosystems in North-Western Spain[J]. *Atmospheric Research*, 2017, **183**: 237-244.
- [30] Kanakidou M, Myriokefalitakis S, Daskalakis N, *et al.* Past, present, and future atmospheric nitrogen deposition[J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 2016, **73**(5): 2039-2047.
- [31] 宋欢欢, 姜春明, 宇万太. 大气氮沉降的基本特征与监测方法[J]. *应用生态学报*, 2014, **25**(2): 599-610.
- Song H H, Jiang C M, Yu W T. Basic features and monitoring methodologies of atmospheric nitrogen deposition[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2014, **25**(2): 599-610.
- [32] Jia Y L, Yu G R, He N P, *et al.* Spatial and decadal variations in inorganic nitrogen wet deposition in China induced by human activity[J]. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 3763.
- [33] 郑丹楠, 王雪松, 谢绍东, 等. 2010 年中国大气氮沉降特征分析[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(5): 1089-1097.
- Zheng D N, Wang X S, Xie S D, *et al.* Simulation of atmospheric nitrogen deposition in China in 2010 [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(5): 1089-1097.
- [34] Hao Z, Gao Y, Yang T T, *et al.* Atmospheric wet deposition of nitrogen in a subtropical watershed in China: characteristics of and impacts on surface water quality[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(9): 8489-8503.
- [35] 刘学军, 张福锁. 环境养分及其在生态系统养分资源管理中的作用—以大气氮沉降为例[J]. *干旱区研究*, 2009, **26**(3): 306-311.
- Liu X J, Zhang F S. Nutrient from environment and its effect in nutrient resources management of ecosystems—a case study on atmospheric nitrogen deposition[J]. *Arid Zone Research*, 2009, **26**(3): 306-311.
- [36] Wang W J, Song X F, Ma Y. Identification of nitrate source using isotopic and geochemical data in the lower reaches of the Yellow River irrigation district (China) [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**(11): 936.
- [37] Matiatos I. Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: A case study of Asopos basin (Central Greece). [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 802-814.
- [38] 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.
- [39] Gao Y. Atmospheric nitrogen deposition to Barnegat Bay[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(38): 5783-5794.
- [40] Matsumoto K, Minami H, Uyama Y, *et al.* Size partitioning of particulate inorganic nitrogen species between the fine and coarse mode ranges and its implication to their deposition on the surface ocean [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(28): 4259-4265.
- [41] Baker A R, Lesworth T, Adams C, *et al.* Estimation of atmospheric nutrient inputs to the Atlantic Ocean from 50°N to 50°S based on large-scale field sampling: Fixed nitrogen and dry deposition of phosphorus [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, **24**(3): GB3006.
- [42] Karthikeyan S, He J, Palani S, *et al.* Determination of total nitrogen in atmospheric wet and dry deposition samples [J]. *Talanta*, 2009, **77**(3): 979-984.
- [43] Huang P, Zhang J B, Zhu A N, *et al.* Atmospheric deposition as an important nitrogen load to a typical agroecosystem in the Huang-Huai-Hai Plain. 1. Measurement and preliminary results [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(20): 3400-3405.
- [44] 林学钰. 松嫩盆地地下水资源与可持续发展研究[M]. 北京: 地震出版社, 2000.
- [45] Lasagna M, De Luca D A, Franchino E. Nitrate contamination of groundwater in the western Po Plain (Italy): the effects of groundwater and surface water interactions [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**(3): 240.
- [46] Chen J Y, Taniguchi M, Liu G Q, *et al.* Nitrate pollution of groundwater in the Yellow River delta, China[J]. *Hydrogeology Journal*, 2007, **15**(8): 1605-1614.
- [47] Lamontagne S, Leaney F W, Herczeg A L. Patterns in groundwater nitrogen concentration in the riparian zone of a large semi-arid river (River Murray, Australia) [J]. *River Research and Applications*, 2006, **22**(1): 39-54.
- [48] Sophocleous M, Townsend M A, Vogler L D, *et al.* Experimental studies in stream-aquifer interaction along the Arkansas River in central Kansas-Field testing and analysis [J]. *Journal of Hydrology*, 1988, **98**(3-4): 249-273.
- [49] Burkart M R, Kolpin D W. Hydrologic and land-use factors associated with herbicides and nitrate in near-surface aquifers [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1993, **22**(4): 646-656.

- [50] Galloway J N, Cowling E B. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change [J]. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2002, **31**(2): 64-71.
- [51] Smil V. Enriching the earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the transformation of world food production [M]. Cambridge: MIT Press, 2004.
- [52] Ju X T, Xing G X, Chen X P, *et al.* From the Cover: Reducing environmental risk by improving N management in intensive Chinese agricultural systems [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, **106**(9): 3041-3046.
- [53] Gao S S, Xu P, Zhou F, *et al.* Quantifying nitrogen leaching response to fertilizer additions in China's cropland [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **211**: 241-251.
- [54] 杨明森. 中国环境年鉴 [M]. 北京: 中国环境年鉴社, 2006.
- Ying M S. China environment yearbook [M]. Beijing: China Environment Yearbook, 2006.
- [55] Babiker I S, Mohamed M A A, Terao H, *et al.* Assessment of groundwater contamination by nitrate leaching from intensive vegetable cultivation using geographical information system. [J]. *Environment International*, 2004, **29**(8): 1009-1017.
- [56] Liu X H, Sun S J, Ji P, *et al.* Evaluation of historical nitrate sources in groundwater and impact of current irrigation practices on groundwater quality [J]. *Hydrological Sciences Journal*, 2013, **58**(1): 198-212.
- [57] Lu L, Cheng H G, Pu X, *et al.* Nitrate behaviors and source apportionment in an aquatic system from a watershed with intensive agricultural activities [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, **17**(1): 131-144.
- [58] Pastén-Zapata E, Ledesma-Ruiz R, Harter T, *et al.* Assessment of sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-tracer approach [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **470-471**: 855-864.
- [59] Murgulet D, Tick G R. Understanding the sources and fate of nitrate in a highly developed aquifer system [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, **155**: 69-81.
- [60] Katz B G, Eberts S M, Kauffman L J. Using Cl/Br ratios and other indicators to assess potential impacts on groundwater quality from septic systems: A review and examples from principal aquifers in the United States [J]. *Journal of Hydrology*, 2011, **397**(3-4): 151-166.
- [61] Nissenbaum A, Magaritz M. Bromine-rich groundwater in the Hula Valley, Israel [J]. *Naturwissenschaften*, 1991, **78**(5): 217-218.
- [62] Alcalá F J, Custodio E. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal [J]. *Journal of Hydrology*, 2008, **359**(1-2): 189-207.
- [63] Davis S N, Fabryka-Martin J T, Wolfsberg L E. Variations of bromide in potable ground water in the United States [J]. *Ground Water*, 2004, **42**(6): 902-909.
- [64] Panno S V, Hackley K C, Hwang H H, *et al.* Characterization and identification of Na-Cl sources in ground water [J]. *Groundwater*, 2006, **44**(2): 176-187.
- [65] 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.
- [66] Lambrakis N, Antonakos A, Panagopoulos G. The use of multicomponent statistical analysis in hydrogeological environmental research [J]. *Water Research*, 2004, **38**(7): 1862-1872.
- [67] Wang Y, Li Y Y, Li Y, *et al.* Intensive rice agriculture deteriorates the quality of shallow groundwater in a typical agricultural catchment in subtropical central China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(17): 13278-13290.
- [68] Lockhart K M, King A M, Harter T. Identifying sources of groundwater nitrate contamination in a large alluvial groundwater basin with highly diversified intensive agricultural production [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, **151**: 140-154.
- [69] Wang S Q, Zheng W B, Currell M, *et al.* Relationship between land-use and sources and fate of nitrate in groundwater in a typical recharge area of the North China Plain [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **609**: 607-620.
- [70] Masetti M, Poli S, Sterlacchini S, *et al.* Spatial and statistical assessment of factors influencing nitrate contamination in groundwater [J]. *Journal of environmental management*, 2008, **86**(1): 272-281.
- [71] Umezawa Y, Hosono T, Onodera S I, *et al.* Sources of nitrate and ammonium contamination in groundwater under developing Asian megacities [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **404**(2-3): 361-376.
- [72] Arauzo M, Martínez-Bastida J J. Environmental factors affecting diffuse nitrate pollution in the major aquifers of central Spain: groundwater vulnerability vs. groundwater pollution [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **73**(12): 8271-8286.
- [73] Parris K. Agricultural nutrient balances as agri-environmental indicators: An OECD perspective [J]. *Environmental Pollution*, 1998, **102**(1): 219-225.
- [74] Liu J G, Dietz T, Carpenter S R, *et al.* Complexity of coupled human and natural systems [J]. *Science*, 2007, **317**(5844): 1513-1516.
- [75] Alberti M, Asbjornsen H, Baker L A, *et al.* Research on coupled human and natural systems (CHANS): approach, challenges, and strategies [J]. *Bulletin of the Ecological Society of America*, 2011, **92**(2): 218-228.
- [76] Gu B J, Dong X L, Peng C H, *et al.* The long-term impact of urbanization on nitrogen patterns and dynamics in Shanghai, China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **171**: 30-37.
- [77] 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.
- [78] Widory D, Petelet-Giraud E, Négrel P, *et al.* Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: A synthesis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(2): 539-548.
- [79] Sacchi E, Acutis M, Bartoli M, *et al.* Origin and fate of nitrates in groundwater from the central Po plain: insights from isotopic investigations [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, **34**: 164-180.
- [80] Kendall C, McDonnell J J. Isotope tracers in catchment hydrology [M]. Oxford, United Kingdom: Elsevier Science,

- 1999, 519-576.
- [81] Moore J W, Semmens B X. Incorporating uncertainty and prior information into stable isotope mixing models [J]. Ecology Letters, 2008, **11**(5): 470-480.
- [82] Parnell A C, Inger R, Bearhop S, *et al.* Source partitioning using stable isotopes: coping with too much variation[J]. PLoS One, 2010, **5**(3): e9672.
- [83] 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.
- [84] Kim K H, Yun S T, Mayer B, *et al.* Quantification of nitrate sources in groundwater using hydrochemical and dual isotopic data combined with a Bayesian mixing model[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2015, **199**: 369-381.
- [85] Nakagawa K, Amano H, Takao Y, *et al.* On the use of coprostanol to identify source of nitrate pollution in groundwater [J]. Journal of Hydrology, 2017, **550**: 663-668.
- [86] Kim H, Kaown D, Mayer B, *et al.* Identifying the sources of nitrate contamination of groundwater in an agricultural area (Haeon basin, Korea) using isotope and microbial community analyses[J]. Science of the Total Environment, 2015, **533**: 566-575.
- [87] Anornu G, Gibrilla A, Adomako D. Tracking nitrate sources in groundwater and associated health risk for rural communities in the White Volta River basin of Ghana using isotopic approach ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ and ^3H) [J]. Science of the Total Environment, 2017, **603-604**: 687-698.
- [88] Ma Z F, Yang Y, Lian X Y, *et al.* Identification of nitrate sources in groundwater using a stable isotope and 3DEEM in a landfill in Northeast China [J]. Science of the Total Environment, 2016, **563-564**: 593-599.
- [89] Xue D M, Pang F M, Meng F Q, *et al.* Decision-tree-model identification of nitrate pollution activities in groundwater: A combination of a dual isotope approach and chemical ions[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2015, **180**: 25-33.
- [90] Soldatova E, Guseva N, Sun Z X, *et al.* Sources and behaviour of nitrogen compounds in the shallow groundwater of agricultural areas (Poyang Lake basin, China)[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2017, **202**: 59-69.
- [91] Xia Y Q, Li Y F, Zhang X Y, *et al.* Nitrate source apportionment using a combined dual isotope, chemical and bacterial property, and Bayesian model approach in river systems [J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2017, **122**(1): 2-14.
- [92] 孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 等. 基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源[J]. 环境科学, 2018, **39**(6): 2624-2631.
- Kong X L, Wang S Q, Ding F, *et al.* Source of nitrate in surface water and shallow groundwater around Baiyangdian Lake area based on hydrochemical and stable isotopes[J]. Environmental Science, 2018, **39**(6): 2624-2631.

CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO _x from Cement Industry	JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, <i>et al.</i> (4841)
Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to PM _{2.5} Pollution in Lanzhou City	GUO Wen-kai, LIU Xiao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (4849)
Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, <i>et al.</i> (4858)
Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou	ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (4866)
Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM _{2.5} from Heze City in Winter	MENG Jing-jing, LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4876)
Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China	WEN Jie, YANG Jia-mei, LI Pu, <i>et al.</i> (4885)
VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing	HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, <i>et al.</i> (4892)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai	SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, <i>et al.</i> (4901)
Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process	YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, <i>et al.</i> (4909)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taihu	SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4915)
Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers	HU Min-qi, ZHANG Yu-chao, MA Rong-hua, <i>et al.</i> (4925)
Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blooms	PENG Yu-ke, LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, <i>et al.</i> (4938)
Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level	CHEN Zi-juan, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (4946)
Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwest of Jiaozhou Bay	BAI Jie, TIAN Yan-zhao, SUN Peng-fei, <i>et al.</i> (4956)
Spatial Difference and Causes Analysis of the $\delta^{15}\text{N}$ of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin	TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (4964)
Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan	GENG Hong-zhi, HUAN Huan, LI Ming-xiao, <i>et al.</i> (4972)
Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin	ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, <i>et al.</i> (4981)
Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area	XIONG Bai-lian, ZHANG Jin-zhong, PENG Tao, <i>et al.</i> (4991)
Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, <i>et al.</i> (4999)
Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China	LIU Yu-tong, LI Tian, PENG Hang-yu (5007)
Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions	GE De, ZHANG Shou-hong (5015)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite	WANG Dan-he, ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5024)
Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions	BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, <i>et al.</i> (5036)
Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System	ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, <i>et al.</i> (5043)
N ₂ O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology	YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, <i>et al.</i> (5051)
Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification	AN Fang-jiao, HUANG Jian-ming, HUANG Li, <i>et al.</i> (5058)
Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low C/N Urban Sewage	YU De-shuang, YUAN Meng-fei, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5065)
Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (5074)
Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetics	TANG Jia-jia, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5081)
Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant	ZHANG Jun, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5090)
Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N ₂ O Release of Granular Sludge CANON Reactor	FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (5101)
Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis	FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, <i>et al.</i> (5108)
Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing	WU Fu-lin, CHEN Li, YI Ting-hui, <i>et al.</i> (5116)
Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China	LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, <i>et al.</i> (5127)
Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (5135)
Degradation of α -HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO ₂	YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (5142)
Microbial Communities in Soils of Qingshitang Industrial District in Zhuzhou	SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, <i>et al.</i> (5151)
Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil	WANG Dan-dan, YANG Ze-ping, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (5163)
Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency	YU Ying-liang, WANG Yue-man, HOU Peng-fu, <i>et al.</i> (5170)
Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice	GUO Yi-xuan, ZHAO Xiu-lan (5180)
Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers	CAO Liu, YANG Jun-xing, GUO Jin-jun, <i>et al.</i> (5189)
Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties	LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, <i>et al.</i> (5198)
Intercropping <i>Arundo donax</i> with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil	ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (5207)
Daily Variation of CO ₂ Flux at Water-Air Interface and Analysis of Its Affecting Factors in a Typical River of the Three Gorges Reservoir	LUO Jia-chen, LI Si-yue (5217)
CH ₄ Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake	SHANG Dong-yao, XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (5227)
Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland	SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, <i>et al.</i> (5237)
Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field	LUO Xiao-qi, ZHANG A-feng, CHEN Hai-xin, <i>et al.</i> (5246)
Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission: A Review	FENG Zhao-zhong, YUAN Xiang-yang (5257)
Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods	DU Xin-qiang, FANG Min, YE Xue-yan (5266)
Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment	ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying, JI Min (5276)