

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法

杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年5月

第42卷 第5期
Vol.42 No.5

目次

北京冬季 PM _{2.5} 中有机气溶胶的化学特征和来源解析	徐楠, 王甜甜, 李晓, 唐荣志, 郭松, 胡敏 (2101)
北京地区 2019 年 2~3 月供暖结束后两次污染过程特征分析	尹晓梅, 蒲维维, 王继康, 刘湘雪, 乔林 (2110)
北京 2019 年冬季一次典型霾污染特征与成因分析	廉涵阳, 杨欣, 张普, 陈义珍, 杨小阳, 赵好希, 何友江, 赵丹婷 (2121)
青岛沿海地区夏季和冬季新粒子生成特征对比	孙悦, 朱玉姣, 孟赫, 刘兵, 刘玉虹, 董灿, 姚小红, 王文兴, 薛丽坤 (2133)
太原市城乡居民采暖季室内灰尘中重金属的污染特征及其生态风险评价	黄浩, 徐子琪, 严俊霞, 赵秀阁, 王丹璐 (2143)
西安市新装修公共场所空气污染物浓度分析及健康风险评价	范洁, 樊灏, 沈振兴, 党文鹏, 郑伟, 王志华, 付毅 (2153)
超低排放典型燃烧源颗粒物及水溶性离子排放水平与特征	胡月琪, 王铮, 郭建辉, 冯亚君, 丁萌萌, 颜旭 (2159)
合肥市夏季大气颗粒物中微生物群落的高通量测序分析	姜少毅, 孙博文, 代海涛, 王润芳, 马大卫, 朱仁斌 (2169)
郑州市细颗粒物时空差异及管控措施影响	董喆, 袁明浩, 苏方成, 张剑飞, 孙佳葆, 张瑞芹 (2179)
2016~2019 年江西省臭氧污染特征与气象因子影响分析	钱悦, 许彬, 夏玲君, 陈燕玲, 邓力琛, 王欢, 张根 (2190)
天山北坡城市群气溶胶光学特性时空分布特征	张喆, 王建丽, 王瑾杰, 陈香月, 刘兴涛, 阿提干·吾斯曼 (2202)
基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法	杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺 (2213)
太湖水体 Chl-a 预测模型 ARIMA 的构建及应用优化	李娜, 李勇, 冯家成, 单雅洁, 钱佳宁 (2223)
松花湖水水质空间差异及富营养化空间自相关分析	丁洋, 赵进勇, 张晶, 付意成, 彭文启, 陈渠昌, 李艳艳 (2232)
会仙岩溶湿地丰平枯水期地表水污染及灌溉适用性评价	朱丹尼, 邹胜章, 李军, 樊连杰, 赵一, 谢浩, 朱天龙, 潘民强, 徐利 (2240)
京杭大运河中下游段天然水化学变化特征及驱动因素	程中华, 邓义祥, 卓小可, 代丹, 于涛 (2251)
次降雨过程中不同土地利用配置对径流中氮流失的影响	罗义峰, 陈方鑫, 周豪, 龙翼, 严冬春, 谭文浩, 李丹丹, 陈晓燕 (2260)
碳氮同位素解析典型岩溶流域地下水中硝酸盐来源与归趋	任坤, 潘晓东, 梁嘉鹏, 彭聪, 曾洁 (2268)
冰封状态下里湖冰-水中浮游细菌群落结构差异	李文宝, 杨旭, 田雅楠, 杜蕾 (2276)
城市再生水河道沉积物细菌群落空间变化分析: 以京津冀北运河为例	邱莹, 靳燕, 苏振华, 邱琰茗, 赵栋梁, 郭道宇 (2287)
太湖春夏两季反硝化与厌氧氨氧化速率的空间差异及其影响因素	赵锋, 许海, 詹旭, 朱广伟, 郭宇龙, 康丽娟, 朱梦圆 (2296)
三峡库区典型支流水库浮游动植物群落结构特征及其与环境因子的关系	陈莎, 谢青, 付梅, 江韬, 王永敏, 王定勇 (2303)
铁硫改性生物炭去除水中的磷	桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 周强, 蔡雨麒, 邓颖, 田文清, 陈永志, 马娟 (2313)
钢渣对水体中磷的去除性能及机制解析	罗晓, 张峻搏, 何磊, 杨雪晶, 吕鹏翼 (2324)
BS-18 两性修饰膨润土对四环素和诺氟沙星复合污染的吸附	王新欣, 孟昭福, 刘欣, 王腾, 胡啸龙, 孙秀贤 (2334)
Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能	高闯闯, 刘海成, 孟无霜, 郝双玲, 薛婷婷, 陈国栋, Joseph Acquah (2343)
可见光驱动下罗丹明 B 自活化过硫酸盐降解双酚 A	张怡晨, 白雪, 石娟, 金鹏康 (2353)
铁钛共掺杂氧化铝诱导表面双反应中心催化臭氧氧化去除水中污染物	张帆, 宋阳, 胡春, 吕来 (2360)
硫化铁铜双金属复合材料的制备及除铬机制	屈敏, 王源, 陈辉霞, 王兴润, 徐红彬 (2370)
电催化-生物电化学耦合系统处理青霉素废水的机制	曲有鹏, 吕江维, 董跃, 冯玉杰, 张杰 (2378)
缺氧/好氧交替连续流的生活污水好氧颗粒污泥运行及污染物去除机制	李冬, 杨敬畏, 李悦, 李帅, 张诗睿, 王文强, 张杰 (2385)
反硝化除磷污泥聚集体内原位除磷活性及有机物浓度的影响	吕永涛, 姜晓童, 徒彦, 王旭东, 潘永宝, 刘爽, 崔双科, 王磊 (2396)
基于臭氧旁路处理的污泥原位减量技术工艺	薛冰, 刘宾寒, 韦婷婷, 王先恺, 陈思思, 董滨 (2402)
活性炭对城市有机固废厌氧消化过程抗生素抗性基因行为特征的影响	马佳莹, 王盼亮, 汪冰寒, 苏应龙, 谢冰 (2413)
6 种农业废弃物初期碳源及溶解性有机物释放机制	凌宇, 闫国凯, 王海燕, 董伟羊, 王欢, 常洋, 李丛宇 (2422)
中国典型农田土壤有机碳密度的空间分异及影响因素	李成, 王让会, 李兆哲, 徐扬 (2432)
不同水分条件和微生物生物量水平下水稻土有机碳矿化及其影响因子特征	刘琪, 李宇虹, 李哲, 魏晓梦, 祝贞科, 吴金水, 葛体达 (2440)
青藏高原林地土壤的氮转化特征及其影响因素分析: 以祁连山和藏东南地区为例	何芳, 张丽梅, 申聪聪, 陈金全, 刘四义 (2449)
基于物元可拓模型的兰州市主城区公园表土重金属污染评价	胡梦琨, 李春艳, 李娜娜, 吉天琪, 郑登友 (2457)
长期施用化肥和有机肥对稻田土壤重金属及其有效性的影响	夏文建, 张丽芳, 刘增兵, 张文学, 蓝贤瑾, 刘秀梅, 刘佳, 刘光荣, 李祖章, 王萍 (2469)
川南山区土壤与农作物重金属特征及成因	韩伟, 王成文, 彭敏, 王乔林, 杨帆, 徐仁廷 (2480)
宁东能源化工基地核心区表层土壤中多环芳烃的空间分布特征、源解析及风险评价	杨帆, 罗红雪, 钟艳霞, 王幼奇, 白一茹 (2490)
重金属钝化剂阻控生菜 Cd 吸收的功能稳定性和适用性	庞发虎, 吴雪姣, 孔雪菲, 曾宪, 王晓宇, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉 (2502)
典型污染稻田水分管理对水稻镉累积的影响	张雨婷, 田应兵, 黄道友, 张泉, 许超, 朱捍华, 朱奇宏 (2512)
油茶果壳改性生物炭吸附性能及其耦合淹水对土壤 Cd 形态影响	蔡彤, 杜辉辉, 刘孝利, 铁柏清, 杨宇 (2522)
土地利用变化对松花江下游湿地土壤真菌群落结构及功能的影响	徐飞, 张拓, 怀宝东, 隋文志, 杨雪 (2531)
渔业复垦塌陷地抗生素抗性基因与微生物群落	程森, 路平, 冯启言 (2541)
3 种常用除草剂对细菌抗生素耐药性的影响	李曦, 廖汉鹏, 崔鹏, 白玉丹, 刘晨, 文畅, 周顺桂 (2550)
污水再生利用微生物控制标准及其制定方法探讨	陈卓, 崔琦, 曹可凡, 陆韻, 巫寅虎, 胡洪营 (2558)
《环境科学》征订启事 (2439) 《环境科学》征稿简则 (2479) 信息 (2152, 2231, 2286)	

碳氮氧同位素解析典型岩溶流域地下水中硝酸盐来源与归趋

任坤^{1,2}, 潘晓东¹, 梁嘉鹏¹, 彭聪¹, 曾洁¹

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 桂林 541004; 2. 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 利用多同位素(C、N 和 O)和水化学方法解析贵州八步地下河流域水体中硝酸盐(NO_3^-)来源与转化过程, 利用 SIAR 模型定量计算 NO_3^- 不同输入端的贡献比例。结果表明, 研究区地下水 NO_3^- 污染严重, 近 38% 的地下水样品 NO_3^- 超过饮用水限值。地下水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值介于 2.3‰~30.33‰, 均值 9.68‰, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值介于 2.65‰~13.73‰, 均值 6.64‰, $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 值介于 -8.83‰~-7.37‰, 均值 -8.18‰。同位素组成($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$)指示硝化作用主导着流域内氮素循环。硝化作用产生的硝酸加速了碳酸盐岩溶解, 导致地下水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 存在显著负相关性($P < 0.001$), 说明 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 相结合是判断岩溶水中 NO_3^- 转化的有效手段。地下水和地表水中 NO_3^- 主要来源于土壤氮、粪肥污水和铵态氮肥料, 其对地下水中 NO_3^- 贡献率分别为 36.19%、33.71% 和 30.1%, 对地表水贡献率分别为 39.15%、36.08% 和 24.77%。岩溶流域内污水处理应同时去除污水中的 NO_3^- 和 NH_4^+ , 农业区应科学施肥, 以有效降低地下水中 NO_3^- 的补给通量。

关键词: 硝酸盐; 氮氧同位素; 碳同位素; SIAR 模型; 来源解析; 岩溶水

中图分类号: X143; X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)05-2268-08 DOI: 10.13227/j.hjks.202010028

Sources and Fate of Nitrate in Groundwater in a Typical Karst Basin: Insights from Carbon, Nitrogen, and Oxygen Isotopes

REN Kun^{1,2}, PAN Xiao-dong¹, LIANG Jia-peng¹, PENG Cong¹, ZENG Jie¹

(1. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources & Guangxi, Guilin 541004, China)

Abstract: Multiple isotopes (C, N, and O) and hydrochemical data were used to trace the sources and fate of nitrate in ground and surface waters of the Babu subterranean stream watershed in Guizhou Province. The origin of nitrate in the water samples was also quantitatively analyzed by the SIAR model. Approximately 38% of the groundwater samples were not drinkable because the nitrate exceeded the drinking water standard, thereby indicating that the groundwater was seriously polluted by nitrate. The ranges of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, and $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ in groundwater were 2.30‰~30.33‰ (mean of 9.68‰), 2.65‰~13.73‰ (mean of 6.64‰), and -8.83‰~-7.37‰ (mean of -8.18‰), respectively. Based on the stable isotopic compositions ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, and $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$), nitrification was the dominant process in the basin. The nitric acid produced by nitrification promoted the dissolution of carbonate rocks, thereby leading to a significantly negative correlation ($P < 0.001$) between the carbon isotope of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and indicating that $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, combined with $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, is effective in exploring the fate of nitrate in karst groundwater. The nitrate in the ground and surface waters mainly originated from soil N, manure and sewage, and ammonium nitrogen fertilizer. The results of the SIAR model showed that the contributions of soil N, manure and sewage, and ammonium nitrogen fertilizer were 36.19%, 33.71%, and 30.10% in groundwater, respectively, and 39.15%, 36.08%, and 24.77% in surface water, respectively. Therefore, it would be more effective to reduce the nitrate recharge flux in groundwater by simultaneously removing nitrate and ammonium nitrogen during wastewater treatment and by adopting scientific fertilization technology in agricultural areas.

Key words: nitrate; nitrogen and oxygen isotopes; carbon isotope; SIAR model; sources identification; karst groundwater

地下水氮污染已成为一个全球性的生态环境问题, 引起了国内外学者的普遍关注^[1,2]。长期饮用高硝酸盐(NO_3^-)的地下水会使人体积累过量 NO_3^- , NO_3^- 在体内可被还原为亚硝酸盐(NO_2^-), 易引起高铁血红蛋白症。 NO_2^- 与仲胺类作用可形成亚硝胺, 亚硝胺在人体积累到一定剂量可致癌、致畸和致突变, 严重危害身体健康^[3]。

岩溶水是重要的水资源, 在我国岩溶含水层为超过 1 亿人口提供饮用水源。 NO_3^- 在水环境中具有易溶性和高迁移性^[4]。近些年由于工农业活动、旅

游活动、生活污水等导致岩溶水遭受 NO_3^- 污染的现象多有报道^[5~7]。岩溶区“三水”转化迅速, 不利于反硝化过程的进行, 岩溶含水层一旦遭受 NO_3^- 污染, 其作为饮用水源的安全风险更大^[8]。为有效防控岩溶区地下水 NO_3^- 污染, 需要对其来源及转化过

收稿日期: 2020-10-08; 修订日期: 2020-11-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(41702278); 中国地质调查局地质调查项目(DD20190326); 广西岩溶动力学重点实验室项目(2018-242-Z01); 中国地质科学院基本科研业务费项目(2020018)

作者简介: 任坤(1988~), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为岩溶水文地质, E-mail: rkhlhk@163.com

农业科学院农业环境与可持续发展研究所测试.

1.3 SIAR 同位素源解析模型

SIAR 模型是由 Parnell 等^[17]开发的一个基于 R 统计软件的稳定同位素混合模型,它的运用使对污染物的来源解析从定性转为定量. SIAR 模型运用的前提是水体中未发生明显的反硝化作用,其通过定义 k 个来源 n 个混合物的 j 个同位素,考虑到同位素分馏作用的影响,表示为[公式(1)]:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^k p_k (S_{jk} + C_{jk}) + \varepsilon_{ij} \quad (1)$$
$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2)$$
$$C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2)$$
$$\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_j^2)$$

式中, X_{ij} 是混合物同位素的 δ 值,其中: $i = 1, 2, 3$,

$\cdots, N, j = 1, 2, 3, \cdots, J$; S_{jk} 是第 k 个端元的 j 同位素值($k = 1, 2, 3, \cdots$), μ_{jk} 为均值, ω_{jk} 为标准偏差; p_k 为端元 k 的贡献比例,需要根据 SIAR 模型来预测; C_{jk} 是端元 k 在 j 同位素上的分馏因子, λ_{jk} 为分馏因子的均值, τ_{jk} 为标准偏差; ε_{ij} 为剩余误差,代表不同单个混合物间未能确定的变量,其均值为 0,标准偏差为 σ_j .

2 结果与分析

采样点水化学和同位素测试结果列于表 1.

2.1 水化学特征

研究区碳酸盐岩广布,地下水和地表水呈中至弱碱性,pH 平均值分别为 7.38 和 7.48. 受到附近火电厂的影响,雨水 pH 分别为 5.61 和 5.62,偏酸

表 1 八步地下水、地表水、污水和雨水水化学和同位素组成¹⁾

Table 1 Hydrochemical and isotopic compositions of groundwater, surface water, sewage, and rainwater samples from Babu

水体类型	项目	pH	DO /mg·L ⁻¹	T/℃	NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	NO ₂ ⁻ /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ /mg·L ⁻¹	TN /mg·L ⁻¹	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	δ ¹⁵ N-NO ₃ /‰	δ ¹⁸ O-NO ₃ /‰	δ ¹⁸ O-H ₂ O /‰	δ ¹³ C _{DIC} /‰
地下水	最小值	6.86	1.26	11.8	2.59	Null	Null	3.42	3.53	2.3	2.65	-8.83	-13.65
	最大值	7.88	8.37	16.8	79.72	5.36	22.67	106.57	32.15	30.33	13.73	-7.37	-6.76
	平均值	7.38	5.49	15	38.78	0.62	2.02	40.48	9.68	7.52	6.64	-8.18	-10.62
	标准差	0.23	2.01	1.15	22.79	1.45	6.51	25.12	7.68	5.34	2.46	0.34	1.38
	限值	6.5~9.5			50	0.5	0.5		250				
地表水	最小值	7.25	5.14	14.7	2.61	Null	Null	4.59	4.74	5.83	1.26	-7.03	NT
	最大值	7.81	10.21	16.5	8.25	1.12	12.03	14.64	24.19	10.45	9.19	-3.68	NT
	平均值	7.48	8.29	15.5	5.53	0.39	2.7	8.04	10.37	7.62	5.89	-6.04	NT
	标准差	0.21	1.82	0.6	2.23	0.52	5.23	3.56	7.13	1.84	3.27	1.32	
污水	C01	7.51	3.58	12.9	3.65	Null	12.62	16.27	18.98	20.94	61.34	-5.44	NT
	C02	6.19	3.67	14.1	2.84	Null	211.2	214.04	112.46	24.64	40.55	-6.77	NT
雨水	RW01	5.61	NT	NT	6.49	Null	Null	6.49	2.98	NT	NT	NT	NT
	RW02	5.62	NT	NT	8.9	0.003	Null	8.903	3.61	NT	NT	NT	NT

1) TN = NO₃⁻ + NO₂⁻ + NH₄⁺; 地下水限制为欧盟饮用水水质指令(98/83/EC); Null 表示低于仪器检测限; NT 表示未测试

性. 地下水和地表水的 DO 分别在 1.26 ~ 8.37 mg·L⁻¹ 和 5.14 ~ 10.21 mg·L⁻¹ 之间,平均值分别为 5.49 mg·L⁻¹ 和 8.29 mg·L⁻¹,说明研究区地下水和地表水整体上处于有氧环境,富氧程度:地表水 > 地下水. 污水 DO 分别为 3.58 mg·L⁻¹ 和 3.67 mg·L⁻¹,低于地下水和地表水. 地下水和地表水 Cl⁻ 平均值分别为 9.68 mg·L⁻¹ 和 10.37 mg·L⁻¹,地下水 < 地表水. 污水中 Cl⁻ 高达 112.46 mg·L⁻¹.

2.2 氮污染特征

研究区地下水和地表水中 NO₃⁻、NO₂⁻ 和 NH₄⁺ 分布如图 2 所示. 地下水中 NO₃⁻ 的检出率为 100%,浓度在 2.59 ~ 79.72 mg·L⁻¹ 之间,平均值为 38.78 mg·L⁻¹. NO₃⁻ 含量约占 TN 的 95% 以上,近 38% (11 个) 的样品中 NO₃⁻ 浓度超过了生活饮用水限值(限值 50 mg·L⁻¹,98/83/EC). 地下水中 NO₂⁻ 的检出率为 72% (21 个),其中 3 个超过了限值,最高达 5.36 mg·L⁻¹. 地下水中 NH₄⁺ 的检出率为 41%,其中

2 个超过了限值(0.5 mg·L⁻¹),最高达 22.67 mg·L⁻¹. 研究区地下水“三氮”污染严重,部分点位 NO₂⁻ 超出限值 10 倍, NH₄⁺ 超出限值近 45 倍. 此次采集的 29 个泉水全部为饮用水源,长期饮用将对流域内人体健康产生潜在的危害.

与地下水相比,地表水的 NO₃⁻ 含量较低,浓度在 2.61 ~ 8.25 mg·L⁻¹ 之间. 地表水中 NO₂⁻ 和 NH₄⁺ 的检出率分别为 66% 和 83%,平均值分别为 0.39 mg·L⁻¹ 和 2.7 mg·L⁻¹. 地表水中 NO₂⁻ 和 NH₄⁺ 最大值分别为 1.12 mg·L⁻¹ 和 12.03 mg·L⁻¹,是限值的 2 倍和 24 倍.

污水中 NO₂⁻ 未检出,NO₃⁻ 相对较低,NH₄⁺ 含量最高,NH₄⁺ 分别为 12.62 mg·L⁻¹ 和 211.2 mg·L⁻¹. 雨水中 NH₄⁺ 未检出,NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 也较低.

2.3 同位素特征

地下水和地表水的 δ¹⁵N-NO₃ 平均值分别为 7.52‰ 和 7.62‰, δ¹⁸O-NO₃ 平均值分别为 6.64‰ 和

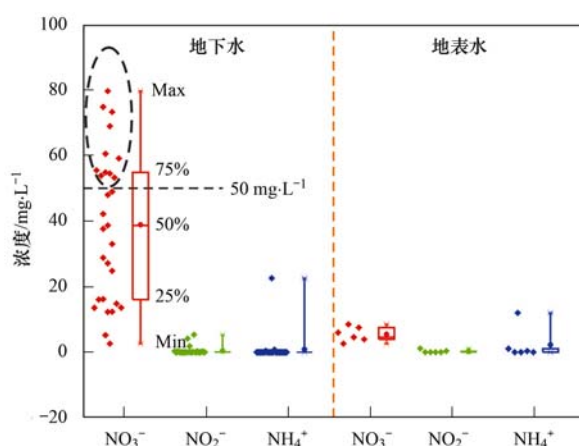


图2 流域内地下水和地表水“三氮”浓度箱型图

Fig. 2 Box diagram of the “three nitrogen” concentrations of ground and surface waters in the basin

5.89‰. 与之相比, 污水有着较高的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值, 平均值分别为 22.79‰ 和 50.95‰. 地下水和地表水 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 分别在 $-8.83\text{‰} \sim -7.37\text{‰}$ 和 $-7.03\text{‰} \sim -3.68\text{‰}$ 之间, 均值为 -8.18‰ 和 -6.04‰ . 地表水较地下水富集偏重的 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, 可能是较强的蒸发引起同位素分馏所致. 地下水中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 在 $-13.65\text{‰} \sim -6.76\text{‰}$ 之间, 平均值为 -10.62‰ .

3 讨论

3.1 硝酸盐来源定性解析

3.1.1 TN-Cl 法解译

污染物(如污水、化肥和人类/动物排泄物)进入岩溶含水层常导致地下水中 TN 和/或 Cl^- 浓度上升. Panno 等^[20]的研究证实 TN-Cl 方法是判别地下水是否受到人为影响的有效手段: ①当流域内施用含氯肥料时, 地下水有高 Cl^- 低 TN 特征; ②当流域内施用含氮肥料时, 地下水低 Cl^- 高 TN; ③含水层受粪肥污水强烈影响时, 地下水高 Cl^- 高 TN; ④多种来源混合时, 具有中等浓度的 Cl^- 和 TN. Panno 等^[21]将岩溶区地下水 TN 限值定在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cl^- 定在 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 若样品浓度超过限定值暗示着人为污染源. 当 TN 浓度超过 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 地下水明显受到人类/动物排泄物污染. Zhang 等^[22]在美国中西部岩溶区发现大部分泉水 Cl^- 浓度低于 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 包括一些受到人为污染的泉水, 他们认为在这些区域应当把 Cl^- 的限定值降低至 $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 宋小庆等^[23]在贵州采集的 3 699 个浅层地下水中发现 Cl^- 背景值在 $3.45 \sim 6.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 且研究区 2 个雨水中的 Cl^- 浓度分别为 $2.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 因此, 本文也尝试把 Cl^- 值降低至 $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

从图 3 可以看出, 研究区地下水样品皆受到了人类活动的影响, 氮和 Cl^- 来源具有多元化, 包括含氮肥料、粪肥污水及混合源. 个别点位有高 Cl^- 低 TN 特征, Cl^- 可能来源于含氯肥料, 如流域内农作物使用的 KCl 等.

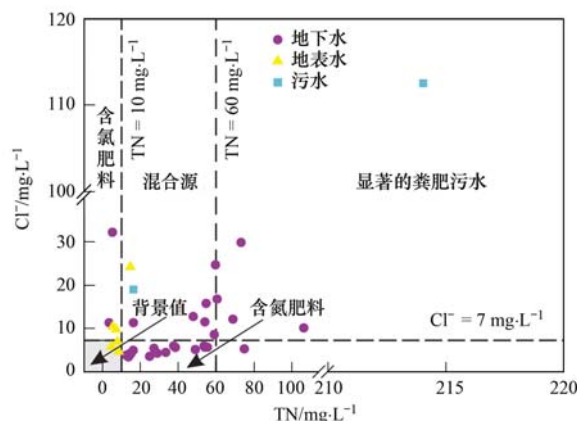
图3 流域内水体 Cl^- 与 TN 关系

Fig. 3 The Cl^- vs. TN plots for water samples in the basin

3.1.2 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 解译

水体中 NO_3^- 除来源于含氮肥料和粪肥污水外, 还可能来源于大气沉降和土壤氮. 含氮肥料包括硝态氮肥料和铵态氮肥料, 大气沉降包括雨水中的 NO_3^- 和 NH_4^+ . 因研究区雨水中 NH_4^+ 未检出, 暂不考虑. 利用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 NO_3^- 浓度和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 之间的关系有助于判别水体中 NO_3^- 的多种来源^[9~12].

已有研究指出, 地下水中 NO_3^- 来源于粪肥时具有高 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值和高 NO_3^- 浓度的“双高特征”, 来自化肥时出现较低 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值和高 NO_3^- 浓度特征, 来自生活污水时出现中等 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值和中等 NO_3^- 浓度特征^[24]. 研究区地下水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值在 $2.3\text{‰} \sim 30.33\text{‰}$ 之间(均值 7.52‰), NO_3^- 浓度在 $2.59 \sim 79.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间(均值 $38.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 NO_3^- 变化范围较大[图 4(a)], 并不具有来源唯一的特性, 说明地下水中 NO_3^- 来源复杂.

从图 4(b)可以看出, 研究区地下水样几乎全部落在了铵态氮肥料、土壤氮和粪肥污水的范围内, 说明铵态氮肥料、土壤氮和粪肥污水是地下水中 NO_3^- 的主要输入源, 降雨和硝态氮肥料的影响不明显^[22]. 地表水中 NO_3^- 的来源主要为土壤氮和粪肥污水, 铵态氮肥料次之.

3.2 硝酸盐的转化过程

3.2.1 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 解译

NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值不仅取决于其来源, 还受生物过程的影响, 如微生物硝化作用和反硝化作用. 由于硝化细菌优先利用较轻的元素, 使得硝化作用产生的 NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值偏

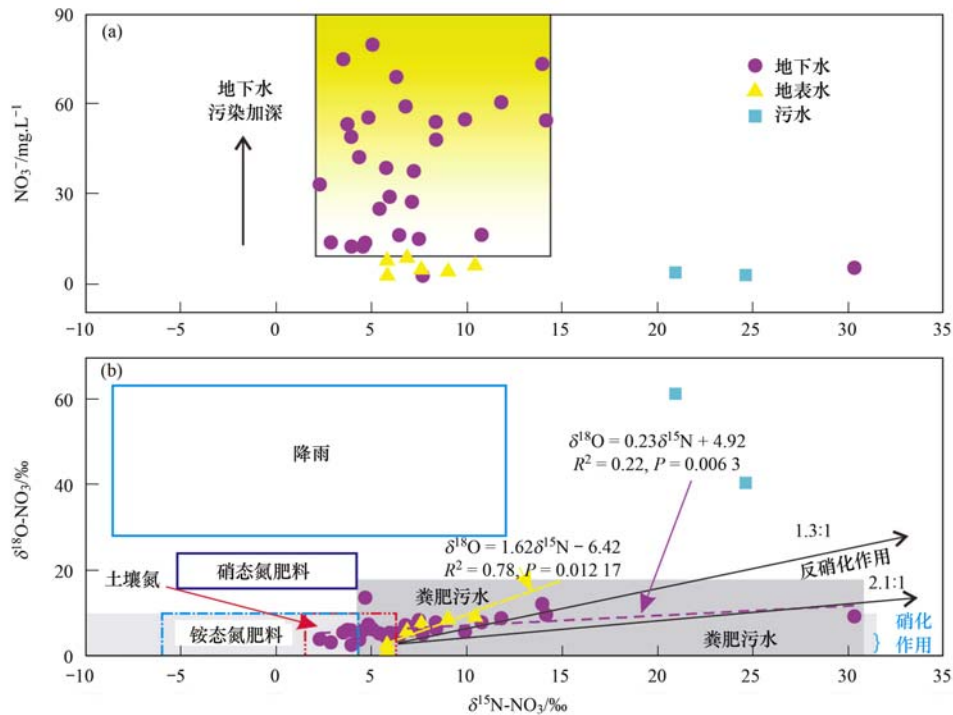


图4 流域内水体 NO_3^- 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 关系

Fig. 4 The NO_3^- vs. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ vs. $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ plots for water samples in the basin

轻,而残留物中的元素偏重^[25]. 硝化作用产生的 NO_3^- 中,约 2/3 的氧来源于周围水体,剩余 1/3 的氧来源于溶解于水体的氧气 (23.5‰)^[26]. 因此,水体中是否发生硝化过程可由测得的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 值来指示^[25],即:

$$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3 = (2/3)\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O} + (1/3)\delta^{18}\text{O}_{\text{air}} \quad (2)$$

研究区地下水和地表水中大部分采样点 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 值仅略大于理论值(图5),且 93% 的地下水和全部地表水中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 值落在硝化作用产生的典型 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 值范围(-10‰~10‰)^[26]内,说明地下水和地表水中硝化作用对 NO_3^- 来源起主导作用. 地下水中只有 2 个点位的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 值大于 10‰,可能是较高的 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 大气降水输入、硝化过程中周围水体的 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 已发生了同位素分馏或反硝化作用等导致. 地下水中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 虽无显著相关性 ($P > 0.05$),但随着 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 值增大, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 值仍呈增加趋势(图5),说明较高的 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 值大气降水输入或 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 同位素分馏对部分地下水样的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 值产生了一定影响.

反硝化过程会引起显著的同位素分馏,导致地下水残留物中富集偏重的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 的增长速率比值通常在 1.3:1 ~ 2.1:1 之间^[27,28],同时 NO_3^- 浓度降低. 由图4可以看出,地下水中有 2 个点落在反硝化作用范围内,其 DO 分别为 $1.26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.92 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,小于反

硝化作用的上限 ($2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[29],可能受反硝化作用影响. 其余地下水样品 DO 皆大于 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (均值为 $5.49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),地表水在 $5.14 \sim 10.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间(均值为 $8.29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),整体上处于富氧环境,不利于反硝化作用进行. 另外,地下水和地表水中 NO_3^- 浓度也并未随着 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 的增加呈降低趋势(图4),仅有个别点位落在反硝化作用范围内,说明硝化作用是整个流域氮循环的主导过程.

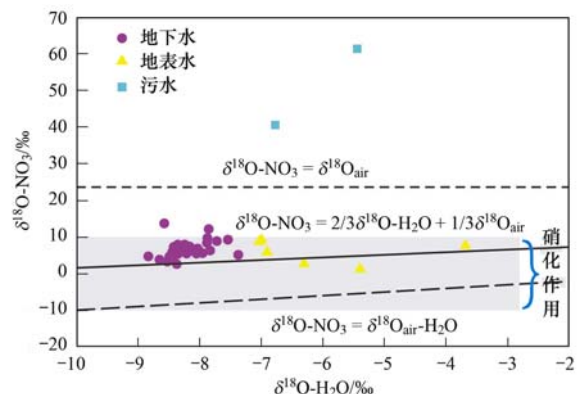
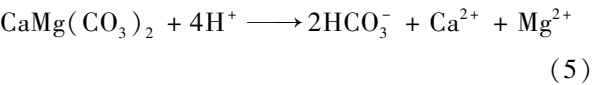
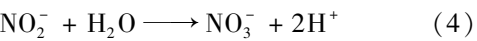
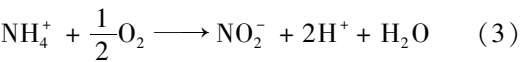


图5 流域内水体 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 关系

Fig. 5 The $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ vs. $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ plots for water samples in the basin

3.2.2 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\ln(\text{NO}_3^-)$ 解译
硝化过程是由自氧型细菌分阶段完成,主要包括两个阶段:第一阶段为亚硝化,即 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- [公式(3)];第二阶段为硝化,即 NO_2^- 氧化为 NO_3^- [公式(4)]. 硝化作用会导致地下水中 NO_3^- 增加[公

式(5)]. 硝化细菌在硝化的过程中吸收 NH_4^+ , 为保持电荷平衡会释放质子(H^+), 地下水 pH 下降. 硝化过程产生的酸(H^+)会加速碳酸盐岩的风化[公式(5)], 使更多来自碳酸盐岩偏重的“老碳”进入地下水, 导致地下水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正^[18,19]. 如果岩溶含水层发生硝化作用, 地下水中 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 应存在负相关性, NO_3^- 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 存在正相关性.



研究区地下水中 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 存在显著性负相关关系[图 6(a)], 再次证明硝化作用是整个流域氮循环的主要控制因素. 地下水中 NO_3^- 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 虽不存在明显正相关性[图 6(b)], 但整体看随着 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值增加, NO_3^- 浓度仍有上升趋势, 也指示硝

化作用的存在. NO_3^- 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 之间不存在显著性正相关关系可能是硝化作用产生的 NO_3^- 受到低 NO_3^- 的补给水源稀释等作用的影响所致.

3.3 硝酸盐来源定量解析

前文分析知硝化作用主导着流域内水体氮循环, 反硝化作用不明显, 可利用 SIAR 模型定量解析水体中不同 NO_3^- 输入端的贡献比例. 结合流域内的水文地质条件和人类活动情况, 在计算过程中铵态氮肥料、土壤氮和粪肥污水的同位素典型值取自文献[1], 分馏因子 C_{jk} 取 0.

从 SIAR 模型计算结果看(图 7), 研究区不同端元对地下水中 NO_3^- 贡献大小为土壤氮(36.19%) > 粪肥污水(33.71%) > 铵态氮肥料(30.1%); 对地表水中 NO_3^- 贡献大小为土壤氮(39.15%) > 粪肥污水(36.08%) > 铵态氮肥料(24.77%). 不同输入端元对地下水和地表水中 NO_3^- 贡献大小具有一致性: 土壤氮 > 粪肥污水 > 铵态氮肥料.

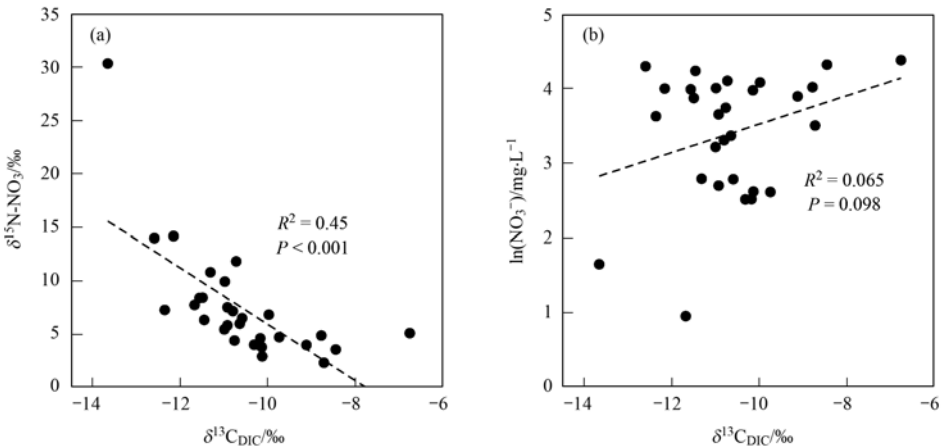


图 6 流域内地下水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\ln(\text{NO}_3^-)$ 关系

Fig. 6 The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vs. $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vs. $\ln(\text{NO}_3^-)$ plots for water samples in the basin

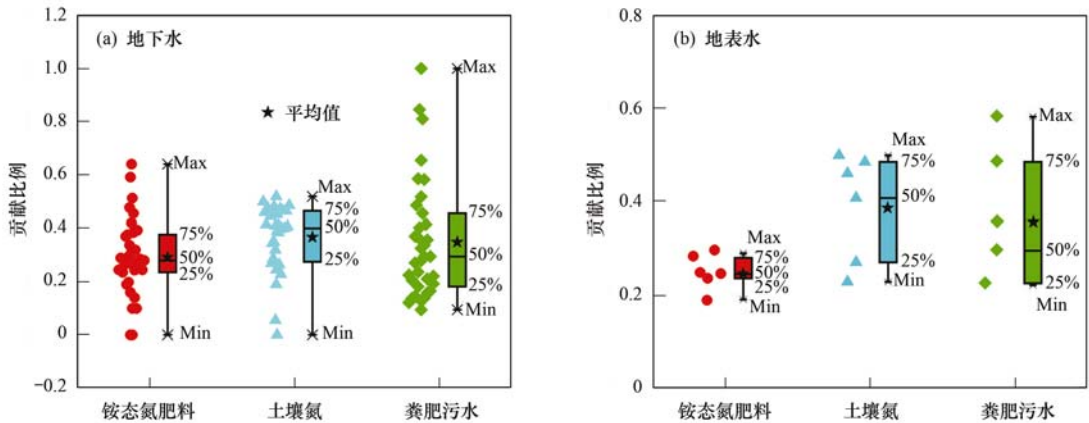


图 7 流域内地下水和地表水不同输入端贡献比例

Fig. 7 Potential source contributions to ground and surface water plots in the basin

4 建议

水体中高浓度的 NH_4^+ 可以为硝化细菌提供物

质来源, 提高硝化速率^[30]. 流域内城镇生活污水(C01 和 C02)经过反硝化处理, NO_3^- 基本去除, 但仍有高浓度的 NH_4^+ , 分别为 $12.62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 211.1

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 污水在地表流动过程中与大气氧“掺和”^[31], DO 上升至 $3.58\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.67\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 高于反硝化作用限值 ($2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 室内模拟实验表明岩溶含水层的反硝化作用有限^[8]. 污水通过分散入渗或集中灌入补给岩溶含水层, 在流动的过程中发生硝化作用, 将导致地下水 NO_3^- 含量增加. 研究区在污水中 NO_3^- 浓度极低的情况下, 粪肥污水对地下水和地表水 NO_3^- 贡献仍达 33.71% 和 36.08%, 除粪肥的贡献外, 污水中硝化作用产生的 NO_3^- 不容忽视. 研究区地下河出口水中 DO 为 $6.96\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- 浓度高达 $79.72\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (地下水样中最大值), 证实八步地下河管道流发生了硝化作用.

调查发现, 流域内农作物施用的肥料以铵态氮肥和粪肥为主. 铵态氮肥易于被土壤胶体吸附, 但也容易氧化产生 NO_3^- . 铵态氮肥在岩溶区碱性环境下易于挥发损失, 而高浓度铵态氮又会造成土壤酸化, 对农作物产生危害. 另外, 农作物施用的粪肥长时间堆放在农田, 在硝化作用下也会产生大量的 NO_3^- . 土壤胶体多带负电荷, 不易吸附 NO_3^- ^[32], NO_3^- 在雨水携带下极易进入含水层. 岩溶含水层中颗粒物多来源于降雨对流域内土壤的冲刷, 水体中胶体也带负电荷, 这意味着岩溶含水层一旦遭受 NO_3^- 污染, 恢复治理极为困难. 岩溶流域内污水处理去除 NO_3^- 的同时, 也应当去除污水中高浓度的 NH_4^+ . 农业活动应加强对肥料的调控, 适当选择硝态氮肥料, 科学定量施肥, 对症追肥.

5 结论

(1) 研究区 29 个地下水样中, 11 个 NO_3^- 浓度超过生活饮用水卫生限值, 3 个 NO_2^- 超过了限值, 2 个 NH_4^+ 超过了限值. NO_3^- 浓度最高达 $79.72\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 部分点位 NO_2^- 超出限值 10 倍, NH_4^+ 超出限值近 45 倍. 地下水“三氮”污染严重, NO_3^- 居首位.

(2) 地下水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 值介于 $2.3\text{‰} \sim 30.33\text{‰}$, 均值 9.68‰ , $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 值介于 $2.65\text{‰} \sim 13.73\text{‰}$, 均值 6.64‰ , $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 值介于 $-8.83\text{‰} \sim -7.37\text{‰}$, 均值 -8.18‰ . $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 同位素组成指示硝化作用主导着地下水和地表水中氮素循环. 硝化作用产生的硝酸加速碳酸盐岩溶解, 导致地下水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ($-13.65\text{‰} \sim -6.76\text{‰}$, 均值 -10.62‰) 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 存在显著负相关性 ($P < 0.001$), 说明 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 相结合是判断岩溶水中 NO_3^- 转化的有效手段.

(3) 研究区 NO_3^- 来源主要为土壤氮、粪肥污水

和铵态氮肥料, 其对地下水中的 NO_3^- 贡献率分别为 36.19%、33.71% 和 30.1%, 对地表水贡献率分别为 39.15%、36.08% 和 24.77%.

(4) 岩溶区污水处理时应当考虑同时去除污水中的 NO_3^- 和 NH_4^+ , 农业活动应加强对肥料的调控, 科学定量施肥, 对症追肥.

参考文献:

- [1] Zhang Y, Shi P, Li F D, *et al.* Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model[J]. *Chemosphere*, 2018, **208**: 493-501.
- [2] 梁杏, 孙立群, 张鑫, 等. 无机态氮素转化机制及水土体氮源识别方法[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 4333-4344.
Liang X, Sun L Q, Zhang X, *et al.* Mechanism of inorganic nitrogen transformation and identification of nitrogen sources in water and soil[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 4333-4344.
- [3] 陈建耀, 王亚, 张洪波, 等. 地下水硝酸盐污染研究综述[J]. *地理科学进展*, 2006, **25**(1): 34-44.
Chen J Y, Wang Y, Zhang H B, *et al.* Overview on the studies of nitrate pollution in groundwater[J]. *Progress in Geography*, 2006, **25**(1): 34-44.
- [4] Négrel P, Pauwels H. Interaction between different groundwaters in Brittany catchments (France): Characterizing multiple sources through strontium- and sulphur isotope tracing[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004, **151**(1-4): 261-285.
- [5] Yang P H, Li Y, Groves C, *et al.* Coupled hydrogeochemical evaluation of a vulnerable karst aquifer impacted by septic effluent in a protected natural area[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **658**: 1475-1484.
- [6] Yue F J, Waldron S, Li S L, *et al.* Land use interacts with changes in catchment hydrology to generate chronic nitrate pollution in karst waters and strong seasonality in excess nitrate export[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **696**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134062.
- [7] 郭芳, 王文科, 姜光辉, 等. 岩溶地下河污染物运移特征及自净能力——以广西里湖地下河为例[J]. *水科学进展*, 2014, **25**(3): 414-419.
Guo F, Wang W K, Jiang G H, *et al.* Contaminant transport behavior in a karst subterranean river and its capacity of self-purification: A case study of Lihu, Guangxi[J]. *Advances in Water Science*, 2014, **25**(3): 414-419.
- [8] 陈余道, 程亚平, 蒋亚萍, 等. 岩溶地下河反硝化作用的有限性——一个碳酸盐岩管道的实验研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(10): 3629-3635.
Chen Y D, Cheng Y P, Jiang Y P, *et al.* Limitation of denitrification in karst subterranean river: A carbonate-conduit experimental study[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(10): 3629-3635.
- [9] 齐冉, 徐菲菲, 杨帆, 等. 木沥河流域氮素污染及其污染源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3165-3174.
Qi R, Yu F F, Yang F, *et al.* Analysis of nitrogen pollution and its pollution sources in the Muli River basin[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3165-3174.
- [10] 殷超, 杨海全, 陈敬安, 等. 基于水化学和氮氧同位素的贵州草海丰水期水体硝酸盐来源辨析[J]. *湖泊科学*, 2020, **32**(4): 989-998.
Yin C, Yang H Q, Chen J A, *et al.* Tracing nitrate sources with dual isotopes and hydrochemical characteristics during wet season

- in Lake Caohai, Guizhou Province [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2020, **32**(4): 989-998.
- [11] 金赞芳, 张文辽, 郑奇, 等. 氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源[J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2039-2047.
- Jin Z F, Zhang W L, Zheng Q, *et al.* Contribution of nitrogen sources in water sources by combining nitrogen and oxygen isotopes and SIAR[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2039-2047.
- [12] 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.
- [13] 田永著, 韩志伟, 赵然, 等. 岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3157-3164.
- Tian Y Z, Han Z W, Zhao R, *et al.* Analysis of nitrate sources in different waters of a karst basin[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3157-3164.
- [14] 段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 等. 岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应: 以重庆龙凤槽谷地下河系统为例[J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1715-1725.
- Duan S H, Jiang Y J, Zhang Y Z, *et al.* Sources of nitrate in groundwater and its environmental effects in karst trough valleys: A case study of an underground river system in the Longfeng trough valley, Chongqing[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1715-1725.
- [15] Yue F J, Li S L, Liu C Q, *et al.* Using dual isotopes to evaluate sources and transformation of nitrogen in the Liao river, northeast China[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, **36**: 1-9.
- [16] Zheng W B, Wang S Q, Tan K D, *et al.* Nitrate accumulation and leaching potential is controlled by land-use and extreme precipitation in a headwater catchment in the North China Plain [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **707**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136168.
- [17] 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), doi: 10.1371/journal.pone.0009672.
- [18] Jiang Y J. The contribution of human activities to dissolved inorganic carbon fluxes in a karst underground river system: Evidence from major elements and ($^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) in Nandong, southwest China[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, **152**: 1-11.
- [19] 任坤, 潘晓东, 焦友军, 等. 贵州洪家渡盆地泉水水化学和碳同位素特征及成因[J]. *水文地质工程地质*, 2019, **46**(3): 9-17.
- Ren K, Pan X D, Jiao Y J, *et al.* Characteristics and controls of the hydrochemistry and carbon isotope of the spring water in the Hongjiadu Basin of Guizhou [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, **46**(3): 9-17.
- [20] Panno S V, Hackley K C, Hwang H H, *et al.* Characterization and identification of Na-Cl sources in ground water[J]. *Ground Water*, 2006, **44**(2): 176-187.
- [21] Panno S V, Kelly W R, Martinsek A T, *et al.* Estimating background and threshold nitrate concentrations using probability graphs[J]. *Ground Water*, 2006, **44**(5): 697-709.
- [22] Zhang Y, Kelly W R, Panno S V, *et al.* Tracing fecal pollution sources in karst groundwater by *Bacteroidales* genetic biomarkers, bacterial indicators, and environmental variables[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **490**: 1082-1090.
- [23] 宋小庆, 彭钦, 王伟, 等. 贵州岩溶区浅层地下水氯化物及硫酸盐环境背景值[J]. *地球科学*, 2019, **44**(11): 3926-3938.
- Song X Q, Peng Q, Wang W, *et al.* Analysis of environmental background values of chloride and sulfate in shallow groundwater in karst area of Guizhou [J]. *Earth Science*, 2019, **44**(11): 3926-3938.
- [24] 贺国平, 刘培斌, 慕星, 等. 永定河冲洪积扇地下水中硝酸盐来源的同位素识别[J]. *水利学报*, 2016, **47**(4): 582-588.
- He G P, Liu P B, Mu X, *et al.* Identification of nitrate sources in groundwater in the Yongding river alluvial fan with isotope technology [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2016, **47**(4): 582-588.
- [25] 路路, 戴尔阜, 程千钉, 等. 基于水环境化学及稳定同位素联合示踪的土地利用类型对地下水氮素归趋影响[J]. *地理学报*, 2019, **74**(9): 1878-1889.
- Lu L, Dai E F, Cheng Q D, *et al.* The sources and fate of nitrogen in groundwater under different land use types: Stable isotope combined with a hydrochemical approach [J]. *Acta Geographica Sinica*, 2019, **74**(9): 1878-1889.
- [26] 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 Science, 1998. 519-576.
- [27] 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.
- [28] Clague J C, Stenger R, Clough T J. Evaluation of the stable isotope signatures of nitrate to detect denitrification in a shallow groundwater system in New Zealand[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, **202**: 188-197.
- [29] Gillham R W, Cherry J A. Field evidence of denitrification in shallow groundwater flow systems[J]. *Water Quality Research Journal*, 1978, **13**(1): 53-72.
- [30] Zaman Di H J, Cameron K C, *et al.* Gross nitrogen mineralization and nitrification rates and their relationships to enzyme activities and the soil microbial biomass in soils treated with dairy shed effluent and ammonium fertilizer at different water potentials[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1999, **29**(2): 178-186.
- [31] 任坤, 梁作兵, 于正良, 等. 重庆南山老龙洞地下河系统重金属分布、迁移及自净能力[J]. *环境科学*, 2015, **36**(11): 4095-4102.
- Ren K, Liang Z B, Yu Z L, *et al.* Distribution and transportation characteristics of heavy metals in Nanshan laolongdong subterranean river system and its capacity of self-purification in Chongqing[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(11): 4095-4102.
- [32] Jiang Y J, Wu Y X, Groves C, *et al.* Natural and anthropogenic factors affecting the groundwater quality in the Nandong karst underground river system in Yunan, China [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2009, **109**(1-4): 49-61.

CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Atmospheric PM _{2.5} in Winter in Beijing	XU Nan, WANG Tian-tian, LI Xiao, <i>et al.</i> (2101)
Characteristics of Two Pollution Episodes Before and After City Heating in Beijing from February to March of 2019	YIN Xiao-mei, PU Wei-wei, WANG Ji-kang, <i>et al.</i> (2110)
Analysis of Characteristics and Causes of a Typical Haze Pollution in Beijing in the Winter of 2019	LIAN Han-yang, YANG Xin, ZHANG Pu, <i>et al.</i> (2121)
New Particle Formation Events in Summer and Winter in the Coastal Atmosphere in Qingdao, China	SUN Yue, ZHU Yu-jiao, MENG He, <i>et al.</i> (2133)
Characteristics of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Evaluation of Indoor Dust from Urban and Rural Areas in Taiyuan City During the Heating Season	HUANG Hao, XU Zi-qi, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (2143)
Concentration Analysis and Health Risk Assessment of Air Pollutants in Newly Decorated Public Places in Xi'an	FAN Jie, FAN Hao, SHEN Zhen-xing, <i>et al.</i> (2153)
Emission Concentration and Characteristics of Particulate Matter and Water-Soluble Ions in Exhaust Gas of Typical Combustion Sources with Ultra-Low Emission	HU Yue-qi, WANG Zheng, GUO Jian-hui, <i>et al.</i> (2159)
High-Throughput Sequencing Analysis of Microbial Communities in Summertime Atmospheric Particulate Matter in Hefei City	JIANG Shao-yi, SUN Bo-wen, DAI Hai-tao, <i>et al.</i> (2169)
Spatiotemporal Variations in Fine Particulate Matter and the Impact of Air Quality Control in Zhengzhou	DONG Zhe, YUAN Ming-hao, SU Fang-cheng, <i>et al.</i> (2179)
Characteristics of Ozone Pollution and Relationships with Meteorological Factors in Jiangxi Province	QIAN Yue, XU Bin, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (2190)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Aerosol Optical Properties in Urban Agglomerations on the North Slope of the Tianshan Mountains	ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie, <i>et al.</i> (2202)
Comprehensive Classification Method of Urban Water by Remote Sensing Based on High-Resolution Images	YANG Zi-qian, LIU Huai-qing, LÜ Heng, <i>et al.</i> (2213)
Construction and Application Optimization of the Chl-a Forecast Model ARIMA for Lake Taihu	LI Na, LI Yong, FENG Jia-cheng, <i>et al.</i> (2223)
Spatial Differences in Water Quality and Spatial Autocorrelation Analysis of Eutrophication in Songhua Lake	DING Yang, ZHAO Jin-yong, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2232)
Pollution and Irrigation Applicability of Surface Water from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	ZHU Dan-ni, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, <i>et al.</i> (2240)
Changes in Water Chemistry and Driving Factors in the Middle and Lower Reaches of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	CHENG Zhong-hua, DENG Yi-xiang, ZHUO Xiao-ke, <i>et al.</i> (2251)
Effects of Different Land Use Practices on Nitrogen Loss from Runoff During Rainfall Events	LUO Yi-feng, CHEN Fang-xin, ZHOU Hao, <i>et al.</i> (2260)
Sources and Fate of Nitrate in Groundwater in a Typical Karst Basin: Insights from Carbon, Nitrogen, and Oxygen Isotopes	REN Kun, PAN Xiao-dong, LIANG Jia-peng, <i>et al.</i> (2268)
Changes in the Bacterioplankton Community Between "Ice" and "Water" in the Frozen Dali Lake	LI Wen-bao, YANG Xu, TIAN Ya-nan, <i>et al.</i> (2276)
Analysis of the Spatial Changes in Bacterial Communities in Urban Reclaimed Water Channel Sediments; A Case Study of the North Canal River	QIU Ying, JIN Yan, SU Zhen-hua, <i>et al.</i> (2287)
Spatial Differences and Influencing Factors of Denitrification and ANAMMOX Rates in Spring and Summer in Lake Taihu	ZHAO Feng, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2296)
Structural Characteristics of Zooplankton and Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Typical Tributary Reservoir in the Three Gorges Reservoir Region	CHEN Sha, XIE Qing, FU Mei, <i>et al.</i> (2303)
Application of Iron and Sulfate-Modified Biochar in Phosphorus Removal from Water	SANG Qian-qian, WANG Fang-jun, ZHAO Yuan-tian, <i>et al.</i> (2313)
Analysis of the Performance and Mechanism of Phosphorus Removal in Water by Steel Slag	LUO Xiao, ZHANG Jun-bo, HE Lei, <i>et al.</i> (2324)
Adsorption of BS-18 Amphoterically Modified Bentonite to Tetracycline and Norfloxacin Combined Pollutants	WANG Xin-xin, MENG Zhao-fu, LIU Xin, <i>et al.</i> (2334)
Preparation of Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄ Composite Photocatalysts and Their Visible Light Photocatalytic Performance	GAO Chuang-chuang, LIU Hai-cheng, MENG Wu-shuang, <i>et al.</i> (2343)
Activation of Permonosulfate by Rhodamine B for BPA Degradation Under Visible Light Irradiation	ZHANG Yi-chen, BAI Xue, SHI Juan, <i>et al.</i> (2353)
Fe-Ti Co-Doped Alumina-Induced Surface Dual Reaction Center for Catalytic Ozonation to Remove Pollutants from Water	ZHANG Fan, SONG Yang, HU Chun, <i>et al.</i> (2360)
Preparation of Sulfidated Copper-Iron Bimetallic Compositing Material and Its Mechanism for Chromium Removal	QU Min, WANG Yuan, CHEN Hui-xia, <i>et al.</i> (2370)
Mechanisms of Penicillin Wastewater Treatment by Coupled Electrocatalytic and Bioelectrochemical Systems	QU You-peng, LÜ Jiang-wei, DONG Yue, <i>et al.</i> (2378)
Aerobic Granular Sludge Operation and Nutrient Removal Mechanism from Domestic Sewage in an Anaerobic/Aerobic Alternating Continuous Flow System	LI Dong, YANG Jing-wei, LI Yue, <i>et al.</i> (2385)
In-situ Phosphorus Removal Activity and Impact of the Organic Matter Concentration on Denitrifying Phosphorus Removal in Sludge Aggregates	LÜ Yong-tao, JIANG Xiao-tong, TU Yan, <i>et al.</i> (2396)
In-situ Sludge Reduction Technology Based on Ozonation	XUE Bing, LIU Bin-han, WEI Ting-ting, <i>et al.</i> (2402)
Effects of Activated Carbon on the Fate of Antibiotic Resistance Genes During Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste	MA Jia-ying, WANG Pan-liang, WANG Bing-han, <i>et al.</i> (2413)
Release Mechanisms of Carbon Source and Dissolved Organic Matter of Six Agricultural Wastes in the Initial Stage	LING Yu, YAN Guo-kai, WANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2422)
Spatial Differentiation of Soil Organic Carbon Density and Influencing Factors in Typical Croplands of China	LI Cheng, WANG Rang-hui, LI Zhao-zhe, <i>et al.</i> (2432)
Characteristics of Paddy Soil Organic Carbon Mineralization and Influencing Factors Under Different Water Conditions and Microbial Biomass Levels	LIU Qi, LI Yu-hong, LI Zhe, <i>et al.</i> (2440)
Analysis of Nitrogen Transformation Characteristics and Influencing Factors of Forestland Soil in the Qinghai-Tibet Plateau; A Case Study of the Qilian Mountains and Southeast Tibet	HE Fang, ZHANG Li-mei, SHEN Cong-cong, <i>et al.</i> (2449)
Using the Matter-Element Extension Model to Assess Heavy Metal Pollution in Topsoil in Parks in the Main District Park of Lanzhou City	HU Meng-jun, LI Chun-yan, LI Na-na, <i>et al.</i> (2457)
Effects of Long-Term Application of Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Heavy Metals and Their Availability in Reddish Paddy Soil	XIA Wen-jian, ZHANG Li-fang, LIU Zeng-bing, <i>et al.</i> (2469)
Characteristics and Origins of Heavy Metals in Soil and Crops in Mountain Area of Southern Sichuan	HAN Wei, WANG Cheng-wen, PENG Min, <i>et al.</i> (2480)
Spatial Distribution Characteristics, Source Apportionment, and Risk Assessment of Topsoil PAHs in the Core Area of the Ningdong Energy and Chemical Industry Base	YANG Fan, LUO Hong-xue, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (2490)
Functional Stability and Applicability of Heavy Metal Passivators in Reducing Cd Uptake by Lettuce	PANG Fa-hu, WU Xue-jiao, KONG Xue-fei, <i>et al.</i> (2502)
Effects of Water Management on Cadmium Accumulation by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Growing in Typical Paddy Soil	ZHANG Yu-ting, TIAN Ying-bing, HUANG Dao-you, <i>et al.</i> (2512)
Adsorption Properties of Oiltea Camellia Shell-Modified Biochar and Effects of Coupled Waterlogging on Soil Cd Morphology	CAI Tong, DU Hui-hui, LIU Xiao-li, <i>et al.</i> (2522)
Effects of Land Use Changes on Soil Fungal Community Structure and Function in the Riparian Wetland Along the Downstream of the Songhua River	XU Fei, ZHANG Tuo, HUAI Bao-dong, <i>et al.</i> (2531)
Distribution of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in a Fishery Reclamation Mining Subsidence Area	CHENG Sen, LU Ping, FENG Qi-yan (2541)
Effects of Three Commonly Used Herbicides on Bacterial Antibiotic Resistance	LI Xi, LIAO Han-peng, CUI Peng, <i>et al.</i> (2550)
Discussion of Microbial Control Standards of Water Reclamation and Formulation Methods	CHEN Zhuo, CUI Qi, CAO Ke-fan, <i>et al.</i> (2558)