

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第5期

Vol.39 No.5

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

餐饮行业细颗粒物(PM _{2.5})排放测算方法:以上海市为例	王红丽, 景盛翱, 楼晟荣, 陶士康, 乔利平, 李莉, 黄成, 林立, 陈长虹 (1971)
上海夏季PM _{2.5} 中有机物的组分特征、空间分布和来源	高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 乔利平, 李莉, 朱书慧, 楼晟荣, 陶士康, 冯加良, 李想, 陈长虹 (1978)
北京南郊区PM _{2.5} 中水溶性无机盐季节变化及来源分析	高韩钰, 魏静, 王跃思 (1987)
基于样方法的天津市春季道路扬尘PM ₁₀ 中水溶性离子特征及来源解析	赵静琦, 姬亚芹, 张蕾, 王士宝, 李越洋 (1994)
广州秋季HONO污染特征及夜间来源分析	田智林, 杨闻达, 虞小芳, 张曼曼, 张贺伟, 程丁, 程鹏, 王伯光 (2000)
基于硫氧同位素研究南京北郊夏季大气中硫酸盐来源及氧化途径	韩珣, 任杰, 陈善莉, 王瑾瑾, 沈潇雨, 魏英, 郭照冰, 朱彬 (2010)
区县尺度机动车高分辨率排放清单建立方法及应用	樊守彬, 郭津津, 李雪峰 (2015)
典型工业生物质锅炉多环芳烃排放特征	林玉君, 白莉, 王焕香, 肖文, 刘军, 向运荣, 张春林 (2023)
多时间尺度HSPF模型参数不确定性研究	庞树江, 王晓燕, 马文静 (2030)
氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源	金赞芳, 张文辽, 郑奇, 朱晨阳, 李非里 (2039)
白洋淀水体挥发性有机物污染特征与风险评价	高秋生, 赵永辉, 焦立新, 田自强, 杨柳, 杨苏文, 崔志丹, 郝子峰 (2048)
太湖颗粒态有机质的荧光特征及环境指示意义	吕伟伟, 姚昕, 张保华, 刘延龙, 李元鹏 (2056)
长江口滩涂表层沉积物中微塑料的分布及沉降特点	朱晓桐, 衣俊, 强丽媛, 程金平 (2067)
桂林五里峡水库丰水期溶解有机碳特征	卢晓璇, 李强, 靳振江, 彭文杰, 房君佳, 黄炳惠, 宋昂 (2075)
青藏高原多年冻土区典型植被下河流溶解性有机碳的生物可利用性	马小亮, 刘桂民, 吴晓东, 徐海燕, 叶琳琳, 张晓兰, 白炜 (2086)
城郊与城镇河流中溶解性有机质与重金属的相关性	梁梦琦, 邵美玲, 曹昌丽, 纵亚男, 唐剑锋 (2095)
溶解性有机质在岩溶水系统中的迁移转化及影响因素分析	张连凯, 刘朋雨, 覃小群, 单晓静, 刘文, 赵振华, 姚昕, 邵明玉 (2104)
三峡库区澎溪河回水区溶解态金属离子来源和时空分布特征分析	赵晓松, 蔚建军, 付莉, 姜伟, 周川, 李波, Douglas Haffner, Christopher Weisener, 张磊 (2117)
澜沧江流域沉积物间隙水-上覆水营养盐特征与交换通量分析	望雪, 程豹, 杨正健, 刘德富, 徐雅倩 (2126)
蓄水期三峡水库香溪河沉积物-水系统营养盐分布特征	苏青青, 刘德富, 纪道斌, 宋林旭, 崔玉洁, 李欣, 陈秀秀, 刘心愿 (2135)
两种沉水植物对上覆水和间隙水中各形态磷的影响	杨文斌, 高顺峰, 万锐, 孙祥, 王赢 (2145)
于桥水库沉积物-水界面氮磷剖面特征及交换通量	文帅龙, 龚琬晴, 吴涛, 郑小兰, 江雪, 李鑫, 钟继承 (2154)
岷江干流表层沉积物中磷形态空间分布特征	杨耿, 秦延文, 韩超南, 马迎群, 刘志超, 杨晨晨 (2165)
农业排水沟渠硝态氮吸收动力学特征及相关性分析	李如忠, 殷齐贺, 高苏蒂, 陈广洲 (2174)
不同合成条件对ZnAl-LDHs覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响	向洋, 张翔凌, 雷雨, 方晨佳, 袁野, 姜应和, 徐舟影 (2184)
真空紫外/过二硫酸盐去除饮用水中嗅味物质	孙昕, 史路肖, 张燧, 杨煜, 唐晓 (2195)
石墨烯负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解金橙G	夏文君, 刘峰, 郝尚斌, 黄天寅, 王忠明, 陈家斌 (2202)
载钼或铈生物炭吸附水体中As(V)的作用机制	李锦, 祖艳群, 李刚, 孙国新 (2211)
DOM不同相对分子质量组分在无机矿物上的吸附及其对卡马西平吸附的影响实验	梁雨, 何江涛, 张思 (2219)
污水处理厂中有机磷阻燃剂的污染特征	孙佳薇, 丁炜楠, 张占恩, 王俊霞, 顾海东 (2230)
低温污水前置强化混凝	刘海龙, 任宇霞, 张忠民 (2239)
印染废水反渗透脱盐系统运行性能及膜污堵特性	谭玉琨, 张泽田, 吴乾元, 姚颖, 胡洪营, 丘培文 (2249)
生物膜CANON反应器性能的优化:从FBBR到MBBR	付昆明, 李慧, 周厚田, 仇付国 (2256)
两次污泥颗粒化过程中微生物群落的动态变化	高景峰, 张丽芳, 张树军, 高永青, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲 (2265)
铝、铁、钛3种金属盐基混凝剂调理污泥的性能比较	王晓萌, 王鑫, 杨明辉, 张淑娟 (2274)
热、热碱处理对污泥溶胞和溶解性有机物的影响	代勤, 张文哲, 于潘芬, 易皓, 刘俊新, 肖本益 (2283)
曝气时间比对亚硝化颗粒污泥形成的影响	李冬, 郭跃洲, 曹美忠, 劳会妹, 李帅, 张杰 (2289)
中国城市污泥中汞含量的时空分布特征	王宁, 刘清伟, 职音, 程柳, 麻冰涓, 毛宇翔 (2296)
夏季太湖湖/藻型湖区N ₂ O生成与迁移特征及其影响因素	郑小兰, 文帅龙, 李鑫, 龚琬晴, 刘德鸿, 钟继承 (2306)
太湖藻型湖区CH ₄ 、CO ₂ 排放特征及其影响因素分析	贾磊, 蒲旖旎, 杨诗俊, 苏荣明珠, 秦志昊, 张弥 (2316)
内蒙古典型草原季节性冻土区土壤剖面CO ₂ 、N ₂ O特征	李晋波, 姚楠, 李秀, 赵英, 张阿凤, 兰志龙, 范庭 (2330)
黄土高原成龄苹果园生态系统CO ₂ 通量特征	杨剑锋, 杨小妮, 王俊花, 段宇敏, 祁香宁, 张林森 (2339)
生物炭施用对紫色水稻土温室气体排放的影响	祁乐, 高明, 郭晓敏, 牛海东, 李婷, 孙涛, 曹群岭, 汤铭豪 (2351)
不同施肥处理对东北黑土温室气体排放的短期影响	李平, 郎漫, 李森, 魏玮, 李凯凯 (2360)
ITS高通量测序研究黄海微型真核浮游生物多样性及分布特征	张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 张晓娇 (2368)
不同排海方式城市尾水微生物扩散规律	郎秀璐, 宋志文, 徐爱玲, 牛成洁, 郭明月 (2380)
旅游活动对岩溶洞穴地下水中细菌群落的影响:以重庆丰都两个洞穴为例	吕现福, 贺秋芳, 王凤康, 赵瑞一, 张弘 (2389)
不同沼灌年限稻田土壤微生物群落分析	朱金山, 张慧, 马连杰, 廖敦秀, 杨星勇, 王龙昌, 王定勇 (2400)
生物炭对褐土理化特性及真菌群落结构的影响	阎海涛, 殷金玉, 丁松爽, 任天宝, 许家来, 宗浩, 高强, 刘国顺 (2412)
铅锌尾矿砂污染下的岩溶土壤微生物群落碳源代谢特征	房君佳, 李强, 刘畅, 靳振江, 梁月明, 黄炳惠, 卢晓璇, 彭文杰 (2420)
湖库沉积物好氧反硝化菌群脱氮特性及种群结构	康鹏亮, 张海涵, 黄廷林, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾亮宇 (2431)
反硝化菌群的氮代谢与反硝化偶联机制	张泽宇, 王明霞, 程永毅, 周志峰 (2438)
广西西江流域土壤铅空间分布与污染评价	张云霞, 宋波, 陈同斌, 伏凤艳, 黄飞, 庞瑞, 潘惠妹 (2446)
三峡库区消落带农业活动对土壤汞变化的影响	陈秋禹, 孙松, 尹德良, 王永敏, 张成, 王定勇 (2456)
水稻不同生长时期不同组织中抗砷内生菌的筛选与鉴定	王伯勋, 王学东, 段桂兰 (2464)
汞在酸性紫色水稻土的转化与水稻汞富集特征	李雨岑, 孙涛, 邓晗, 张成, 王永敏, 王定勇 (2472)
华北平原不同生产模式设施蔬菜生命周期环境影响评价	徐强, 胡克林, 李季, 韩卉, 杨合法 (2480)
基于细菌毒性测试与小鼠肺基因转录分析的PM _{2.5} 健康效应	宋鹏程, 陆书玉, 魏永杰, 陈倩倩, 罗丽娟 (2489)
中国PM _{2.5} 污染空间分布的社会经济影响因素分析	段杰雄, 翟卫欣, 程承旗, 陈波 (2498)

氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源

金赞芳, 张文辽, 郑奇, 朱晨阳, 李非里*

(浙江工业大学环境学院, 杭州 310032)

摘要: 找出作为优质水源地的水库氮的来源对控制其富营养化问题非常重要。本研究选取杭嘉湖地区的 4 个水库(青山水库、对河口水库、四岭水库和里畈水库), 利用氮、氧同位素技术结合稳定同位素模型(stable isotope analysis in R, SIAR), 对水库的硝酸盐(NO_3^-)来源进行了识别并计算了各污染源的贡献率。结果表明, 4 个水库中存在严重的氮污染, 以硝酸盐为主, 受人类活动干扰较大的青山水库, 污染严重。4 个水库 86% 以上的 $\delta^{18}\text{O}$ 值小于 10‰, 93% 样品的 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 值小于 1.3, 说明水库中硝化反应明显而反硝化作用不显著。4 个水库硝酸盐的主要来源是化学肥料和土壤氮, 两者的贡献率为 75% ~ 82%, 种植业面源污染给水源地水库带来的氮污染已非常严重; 青山水库硝酸盐的来源还包括贡献率为 25% 的生活污水及粪肥、贡献率为 7% 的降水和贡献率为 6% 的工业废水, 说明在人类活动强度大的区域生活污水及粪肥的污染也不可忽视; 对河口水库、四岭水库和里畈水库硝酸盐的来源还包括降水, 其贡献率分别为 21%、24% 和 15%, 可见在人为干扰较少的地区, 降水对于水体硝酸盐的影响也不可忽略。

关键词: 水源地水库; 硝酸盐; 氮氧同位素; 硝化反应; 稳定同位素模型

中图分类号: X142; X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)05-2039-09 DOI: 10.13227/j. hjkx. 201709191

Contribution of Nitrogen Sources in Water Sources by Combining Nitrogen and Oxygen Isotopes and SIAR

JIN Zan-fang, ZHANG Wen-liao, ZHENG Qi, ZHU Chen-yang, LI Fei-li*

(College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: It is very important to identify nitrate sources in reservoirs that serve as high quality water sources to control its eutrophication. Stable isotopes ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) and a Bayesian model (stable isotope analysis in R, SIAR) were applied to identify nitrate sources and estimate the proportional contributions of multiple nitrate sources in four reservoirs (Qingshan reservoir, Duihekou reservoir, Siling reservoir, and Lifan reservoir) that serve as sources of drinking water in the Hangjiahu area, one of the most densely populated and most quickly developing areas in East China. It was shown that nitrogen pollution, which was dominated by nitrate (NO_3^-), existed in the four reservoirs. Greater human activities caused more nitrogen pollution (average NO_3^- concentration $0.21 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) in the Qingshan reservoir. A significant positive correlation ($P < 0.01$) was observed between Cl^- and NO_3^- . The analysis of the water in the Duihekou reservoir, Siling reservoir, and Lifan reservoir, with lower Cl^- concentrations and higher $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ ratios, suggested that chemical fertilizer was the main source, while the analysis of the water in the Qingshan reservoir, with medium Cl^- concentrations and $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ ratios, indicated a mixture of NO_3^- sources. The $\delta^{15}\text{N}$ ranged from 0.9‰ to 7.2‰, and the $\delta^{18}\text{O}$ ranged from 2.8‰ to 14.1‰ in the four reservoirs. The $\delta^{18}\text{O}$ values in more than 86% of the water samples were less than 10‰, and the $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ values in 93% of the water samples were less than 1.3. It was identified that nitrification rather than denitrification acted as the primary N cycling process in the four reservoirs. SIAR was used to estimate the proportional contribution of five NO_3^- sources (industrial wastewater, sewage/manure, chemical fertilizer, soil nitrogen, and precipitation) in the Qingshan reservoir and of three NO_3^- sources (chemical fertilizer, soil nitrogen, and precipitation) in the Duihekou reservoir, Siling reservoir, and Lifan reservoir. The source apportionment results showed that chemical fertilizers and soil nitrogen were the dominant nitrate sources and their contributions were 75% - 82%. It was revealed that nitrogen pollution in the water source reservoir caused by cropping non-point source pollution was very serious. Nitrate source contributions in Qingshan reservoir also included sewage/manure (25%), soil nitrogen (7%), and precipitation (6%), indicating that nitrogen pollution by sewage/manure should not be ignored in the higher human activity areas. The nitrate source in the Duihekou reservoir, Siling reservoir, and Lifan reservoir also included precipitation, with the nitrate contribution from precipitation at 21%, 24%, and 15%, respectively. It was suggested that precipitation contributed more nitrate to the water in areas with less human activity.

Key words: water source reservoir; nitrate; nitrogen and oxygen isotopes; nitrification; stable isotope analysis in R (SIAR)

城市化成为经济繁荣和社会进步的重要标志之一。未来 20 年, 城市化是中国社会变迁的主旋律。但是, 由于城市化进程中人类对自然资源大规模或不合理的开发利用以及大量废弃物的乱排滥放, 给

收稿日期: 2017-09-21; 修订日期: 2017-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41673097, 41373122, 41273129)

作者简介: 金赞芳(1976 ~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为流域氮循环, E-mail: jinzanfang@zjut.edu.cn

* 通信作者, E-mail: lifeili@zjut.edu.cn

许多国家和地区带来了不同程度的生态危机。水资源作为一种重要的自然资源之一,正面临着城市化所带来的严峻挑战。2012 年全国 980 个划定的饮用水水源区中,达到水功能区水质标准的仅占 53.1%,其中作为优质水源地的水库,其富营养化问题较为突出^[1~3]。在浙江省,水库饮用水源的个数占城市集中式供水点总数的 69%,全省约 70% 的人口由水库供水,因此,保护水库水质是关系到全省饮水安全和社会经济发展的重要任务^[4~7]。已有研究对浙江省 30 座大中型饮用水水库调查发现:2001 年至 2013 年水库的营养水平总体上由贫营养向富营养演变,其中,中营养水库 20 座,富营养水库 10 座,总氮是浙江省水库的主要污染物,硝态盐(NO_3^-)是总氮的主要赋存形式^[4]。因此,切断营养物质氮的输入,找出水库硝酸盐的来源是控制水库富营养化的根本途径。

随着同位素技术的飞速发展,利用氮、氧同位素技术($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$)确定水体中硝酸盐的来源被广泛应用^[8~19]。Bu 等^[19]发现辽宁海城河硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值 4 月和 6 月高、8 月和 10 月低,硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 3.7‰~17.2‰且季节变化不明显;在 4 月生活污水及粪肥是主要硝酸盐污染源,在 6 月水体硝酸盐主要来源是化肥,硝化反应占主要地位,而在 8 月和 10 月水体硝酸盐主要来源是土壤氮和生活污水及粪肥,反硝化反应占主要地位。在定性分析水体中硝酸盐污染的来源的同时,有学者利用基于 R 统计软件的稳定同位素模型(stable isotope analysis in R, SIAR),定量研究各硝酸盐污染源的贡献率^[20~25]。Yang 等^[24]应用硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值,识别了浙江省长兴县水体中硝酸盐的主要来源,并应用 SIAR 模型定量研究了潜在污染源贡献率的季节差异。结果表明:粪肥污水、大气沉降源在 12 月贡献率高于 5 月,化肥、土壤源贡献率 5 月高于 12 月。在 12 月,粪肥污水贡献率最大,最高在地下水中,达到 61%,而化肥在 5 月贡献率最大,流域均值达到 37%。大气来源在 4 种氮污染源中贡献率最低。

本文选择浙江省经济发展快、人口密度大的杭嘉湖地区已建的大型水库青山水库和对河口水库,中型水库里畈水库和四岭水库为研究对象,利用 N、O 同位素技术,通过分析水库的水质和 N、O 同位素特征,进行水库硝酸盐的源解析并探索可能存在的氮的迁移转化过程;结合 SIAR 模型,预测硝酸盐污染源的贡献率。通过以上研究,力求为有效

抑制杭嘉湖地区水库氮污染提供重要的理论依据,将有利于城市化进程中水源地水质的达标控制和水资源的有效利用。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

青山水库($30^{\circ}14'21''\text{N}$, $119^{\circ}46'34''\text{E}$)位于浙江省临安市东苕溪主干南苕溪中下游,临安城区的下游,流域集雨面积 603 km^2 ,总库容 2.13 亿 m^3 ,被列为杭州市重要的备用水源地。随着临安城区的经济高速发展,入湖各支流所携带的城市生活污染、工业废水污染以及面源污染负荷日趋严重,导致青山水库水质不断恶化^[5]。青山水库地处山林和平原的交汇区,库区主要土地利用类型有:山林,农田,城镇居民生活居住区及工业区。农业活动有水稻、竹林、果树和茶树等的生产种植。对河口水库($30^{\circ}31'24''\text{N}$, $119^{\circ}52'40''\text{E}$)地处浙北德清县境内,东苕溪支流余英溪中游,流域集雨面积 148.7 km^2 ,库容 1.469 亿 m^3 ,供水人口 13.8 万。库区内主要土地利用类型为山林,农业活动主要是竹林、果树和板栗树种植。四岭水库($30^{\circ}25'16''\text{N}$, $119^{\circ}46'35''\text{E}$)位于杭州市余杭区东苕溪水系北苕溪支流太平溪上,流域集雨面积 71.6 km^2 ,库容 $2\,782\text{ 万 m}^3$,供水人口近 10 万,库区内主要土地利用类型为山林,农业活动主要是竹林、果树和茶树种植。里畈水库($30^{\circ}20'11''\text{N}$, $119^{\circ}36'11''\text{E}$)位于临安天目山南麓,东苕溪支流南苕溪上游,在青山水库的上游,流域集雨面积 83 km^2 ,库容 $2\,095\text{ 万 m}^3$,供水人口近 20 万人,库区内主要土地利用类型为山林,农业活动主要是竹林、果树和茶树种植。这些水库除防洪外,以城镇居民生活用水供水为主,结合灌溉、发电等综合利用功能,供水人口达 40 万以上。4 个水库所在东苕溪流域地势西高东低,因此水体水流方向为自西向东流。对河口水库,四岭水库和里畈水库地处偏远山林地区,库区内有少量山区居民居住,自 2014 年 5 月浙江省开展“五水共治”以来,严禁未经处理的生活污水直接排入水库,因此库区生活污水污染减少;竹林、果树和茶树等的生产种植过程中施用的化肥随着地表径流入库,产生农业面源污染。

1.2 样品的采集

按照国家环境保护总局“地表水和污水检测技术规范(HJ/T 91-2002)^[26]”,2016 年 4 月在青山水

库布设 8 个采样点采集水样, 2017 年 3 月在对河口水库布设 8 个采样点, 四岭水库布设 4 个采样点采集水样和里畈水库布设 2 个采样点. 具体采样位置

如图 1 所示. 用 2.5 L 便携式采水器在水面以下约 50 cm 处采集水样 500 mL, 装入聚乙烯样品瓶. 采回的水样及时带回实验室.

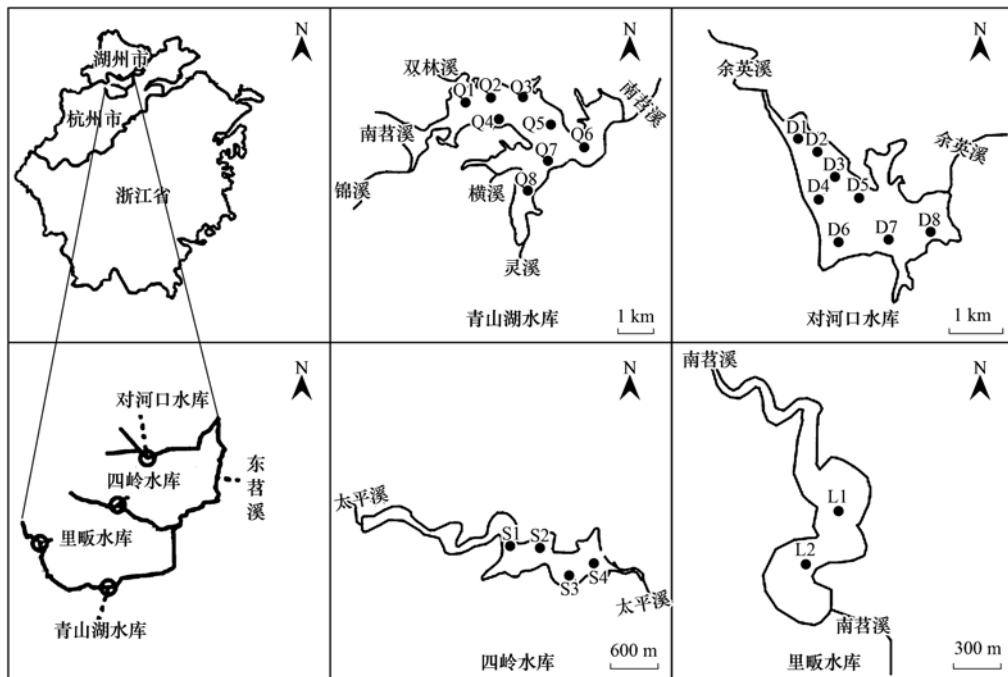


图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of the sampling sites

1.3 样品分析

溶解氧 (DO) 和水温 (T) 用便携式溶氧仪 (雷磁, JPB-607A) 在现场测定, 酸碱度 (pH) 和电导率 (EC) 分别用便携式 pH 计 (雷磁, PHB-4) 和便携式电导率仪 (雷磁, DDB-303A) 在现场测定. 总氮 (TN) 用碱性过硫酸钾-分光光度法测定 (HJ 636-2012), HCO_3^- 采用酸碱滴定法测定 (GB/T 8538-2008) [27,28]. 水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 装入 60 mL 聚乙烯小瓶中, 用离子色谱仪 (戴安 ICS-900) 进行无机离子 (Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-}) 的测定, 未及分析的水样置于 -18°C 冰箱中冷冻保存. 部分水样 (Q1、Q3、Q5、Q7、Q8、D1、D3、D6、D7、D8、S1、S3、L1、L2) 经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 装入 60 mL 聚乙烯小瓶中, 用于氮、氧同位素测定, 未及分析的水样置于 -18°C 冰箱中冷冻保存. 数据统计在 EXCEL、SPSS 16.0 和 GWChart 1.2 中进行.

氮、氧同位素则用细菌反硝化法测定 [29,30]. 选择某种缺乏 N_2O 酶活性的反硝化菌, 使 NO_3^- 定量转化为 N_2O 后不再继续反应成为 N_2 . 用载气氮将 N_2O 从样品试剂管中剥离出来, 经纯化后送入质谱仪 (Thermo Delta V Advantage) 中, 进行浓度及其

氮、氧同位素的测定. 分析误差 $\delta^{15}\text{N}$ 在 $\pm 0.3\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 在 $\pm 0.5\text{‰}$. 硝酸盐中 N、O 同位素的相对比值用 δ 表示:

$$\delta_{\text{sample}} (\text{‰}) = \left[\frac{(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}})}{R_{\text{standard}}} \right] \times 1000$$

式中, R 代表样品和标准样品中的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 或 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的比值, 即 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$. N 同位素以大气氮 (N_2) 为参照标准, O 同位素以维也纳标准平均海水 (vienna standard mean ocean water, V-SMOW) 为参照标准.

1.4 同位素源解析模型 (SIAR) PH

本研究使用 SIAR 同位素源解析模型计算对各氮污染源的贡献率. SIAR 模型表达如下:

$$X_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^K p_k q_{jk} (S_{jk} + C_{jk})}{\sum_{k=1}^K p_k q_{jk}} + \varepsilon_{ij} \quad (1)$$

$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2)$$

$$C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2)$$

$$\varepsilon_{jk} \sim N(0, \sigma_j^2)$$

式中, X_{ij} 表示第 i 个样品中第 j 种同位素的值 ($i = 1, 2, 3, \dots, N; j = 1, 2, 3, \dots, J$); S_{jk} 是第 k 种源中第 j 种同位素的值 ($k = 1, 2, 3, \dots, K$), μ_{jk} 为平

均值, ω_{jk}^2 为正态分布的方差; C_{jk} 是第 j 种同位素在第 k 个源上的分馏系数, λ_{jk} 为平均值, τ_{jk}^2 为正态分布的方差; p_k 为第 k 个源的贡献率, 它由模型计算得到; q_{jk} 是同位素 j 在第 k 种源中的浓度; ε_{ij} 为残差, 表示各混合物间剩下的未量化的变异, 平均值为 0, σ_j^2 为正态分布的方差.

2 结果与分析

2.1 水库的水化学特征

从表 1 可以看出, 4 个水库的 pH 值变化范围为 7.0~8.1, 总体呈中性偏碱性, 其中青山水库的 pH 值略高于其他 3 个水库(对河口水库, 里畈水库和四岭水库). 4 个水库的水温变化范围为 12.0~18.0℃, 在 4 月采样的青山水库平均水温明显高于其他 3 个在 3 月采样的水库, 杭州 4 月的气温高于 3 月, 水库水温的差异说明水库表层水容易受地表状况的影响. 4 个水库的 DO 值变化范围为 0.22~0.28 mmol·L⁻¹, 说明位于支流上游山林地区的水

库 DO 含量高. 4 个水库的 DO 平均浓度无明显差异, 可见温度对 DO 的影响在这 4 个水库中并不显著. 青山水库 EC 值(247~275 μS·cm⁻¹)比其他 3 个水库 EC 值(60~80 μS·cm⁻¹)的 3 倍都高. 青山湖 EC 值高, 相应的各阴离子(HCO₃⁻、NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻)和阳离子的浓度也高(Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺). 青山水库主要阴离子的浓度次序依次为 HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻, 阳离子的浓度次序依次为 Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ > K⁺; 其他 3 个水库主要阴离子的浓度次序与青山水库一致, 而阳离子的浓度次序依次为 Ca²⁺ > Na⁺ > Mg²⁺ > K⁺. 利用 GWChart 软件做了 Piper 图(图 2), 由 Piper 图可知, 4 个水库主要的阴离子为 HCO₃⁻ (约占阴离子总量的 60%); 主要的阳离子则有明显的差异. 青山水库中主要阳离子为 Ca²⁺ (占阳离子总量的 47%) 和 Mg²⁺ (占阳离子总量的 23%), 水属于 Ca²⁺ + Mg²⁺-HCO₃⁻ 型; 其他 3 个水库主要阳离子为 Ca²⁺ (占阳离子总量的 64%), 水属于 Ca²⁺-HCO₃⁻ 型.

表 1 4 个水库水质参数统计¹⁾
Table 1 Statistical parameters of water quality in the four reservoirs

水库	项目	pH	<i>T</i> /℃	EC /μS·cm ⁻¹	NH ₄ ⁺ /μmol·L ⁻¹	DO	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻
青山水库 (QS) <i>N</i> = 8	Max.	8.1	18.0	275	40.00	0.28	1.35	0.41	0.27	0.20	0.55	0.56	0.60	0.22
	Min.	7.5	15.3	247	3.57	0.23	0.98	0.21	0.25	0.04	0.25	0.30	0.16	0.18
	Ave.	7.9	17.0	262	11.62	0.25	1.21	0.28	0.26	0.08	0.37	0.48	0.40	0.21
	S. D.	0.2	0.9	10	11.97	0.01	0.13	0.06	0.01	0.05	0.12	0.10	0.13	0.01
对河口水库 (DHK) <i>N</i> = 8	Max.	7.7	14.8	80	8.57	0.26	0.37	0.06	0.11	0.06	0.28	0.38	0.08	0.11
	Min.	7.0	12.0	60	1.28	0.22	0.27	0.03	0.05	0.02	0.11	0.27	0.05	0.05
	Ave.	7.5	13.4	66	5.52	0.24	0.31	0.05	0.08	0.03	0.19	0.34	0.07	0.08
	S. D.	0.2	1.0	6	2.85	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.06	0.05	0.01	0.02
四岭水库 (SL) <i>N</i> = 4	Max.	7.7	14.4	78	7.37	0.26	0.37	0.06	0.07	0.04	0.24	0.41	0.09	0.10
	Min.	7.3	12.3	60	4.18	0.25	0.23	0.03	0.03	0.02	0.15	0.29	0.06	0.03
	Ave.	7.5	13.2	69	5.92	0.25	0.30	0.05	0.06	0.03	0.20	0.37	0.08	0.07
	S. D.	0.1	0.9	7	1.35	0.01	0.08	0.01	0.02	0.01	0.03	0.06	0.02	0.02
里畈水库 (LF)	L1	7.5	12.8	71	5.71	0.25	0.45	0.03	0.04	0.04	0.18	0.35	0.12	0.06
	L2	7.3	13.1	78	4.29	0.27	0.35	0.04	0.06	0.03	0.19	0.27	0.12	0.07

1) *N*: 样品数; DO、HCO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NO₃⁻ 单位: mmol·L⁻¹

4 个水库的 NO₃⁻ 变化范围分别为(0.03~0.22 mmol·L⁻¹) 要 远 高 于 NH₄⁺ (1.28~40.00 μmol·L⁻¹). NO₂⁻ 含量在 4 个水库的绝大多数样品中未检出, 因此在文中不做讨论. NO₃⁻ 最高浓度和 NH₄⁺ 最高浓度均出现在青山水库, 青山水库总体 NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 浓度较高, 平均值分别为 0.21 mmol·L⁻¹ 和 11.62 μmol·L⁻¹. 对河口水库、四岭水库和里畈水库 NO₃⁻ 的平均浓度分别为 0.08、0.07 和 0.07 mmol·L⁻¹; NH₄⁺ 的平均浓度分别为 5.52、

5.92 和 5.00 μmol·L⁻¹. 水中可溶性无机氮的主要存在形式是 NO₃⁻, 占可溶性无机氮的 84% 以上. 按照国家地表水环境质量标准(GB 3838-2002) 对于水源地的规定, 要求达到Ⅲ类水的标准, 即总氮 ≤1.0 mg·L⁻¹^[31]. NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 都是总氮的组成部分, 由表 1 可知, 青山水库 100% 的样品, 对河口水库、四岭水库和里畈水库超过 50% 的样品, 它们的 NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 的总含氮量都超过了 1.0 mg·L⁻¹, 可见这 4 个水源地水库氮污染严重.

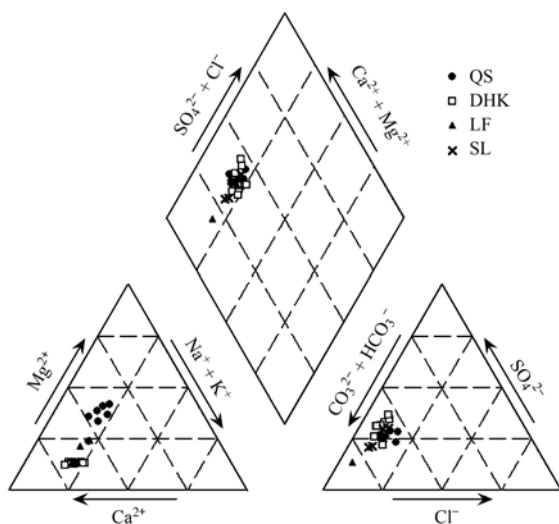
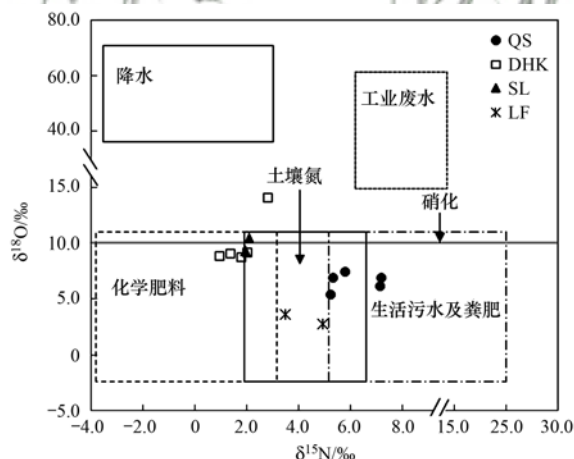


图2 4个水库水质 Piper 图

Fig. 2 Piper diagrams for surface water sampled in the four reservoirs

2.1 水库水的硝酸盐同位素特征

青山水库 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化范围为 $5.2\text{‰} \sim 7.2\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化范围为 $5.4\text{‰} \sim 7.6\text{‰}$; 对河口水库 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化范围为 $0.9\text{‰} \sim 2.8\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化范围为 $8.9\text{‰} \sim 14.1\text{‰}$; 里畈水库的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 3.5‰ 和 4.9‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值为 2.8‰ 和 3.7‰ ; 四岭水库的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 1.9‰ 和 2.1‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值为 9.3‰ 和 10.5‰ (图3).



工业废水(ID)、生活污水及粪肥(SM)、化学肥料(CF)、土壤氮(SN)和降水(PR)的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值来自参考文献[12,13,16,24,32,33]

图3 4个水库水的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值

Fig. 3 Relationship between $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in surface water in the four reservoirs

3 讨论

3.1 水库水化学特征影响因子

从EC值和各离子浓度值看出青山水库水质和

其他3个水库的水质明显不同(表1). 虽然自2014年5月浙江省开展“五水共治”以来, 严禁未经处理的工业废水和生活污水直接排入青山水库, 但是青山水库位于临安城区中心的下游, 入库支流灵溪、横溪、锦溪、南苕溪和双林溪所携带的生活污水污染、工业废水污染和农业面源污染负荷日趋严重, 这是导致青山水库较高的EC值的直接原因. 因此, 受到更多人为干扰的青山水库 NO_3^- 和 NH_4^+ 的浓度远高于其他3个水库. 而其他3个水库位于受人为干扰较少的山林地区, 周围只有一定的农业活动和少量的农村居住区, 相对EC值就低. 天然水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的主要来源与地质环境(土壤、岩石)密切相关, 本研究中发现青山水库水 Mg^{2+} 含量较高, 2016年临安工业企业废水排放量843.97万t, 其中大部分工业废水是经锦溪和横溪汇入青山水库^[34,35], 因此青山水库相对高含量 Mg^{2+} 可能是工业废水的排放导致.

Cl^- 在水环境中是相对稳定的, 其可能来源有生活污水、人和动物的排泄物、工业废水等人为污染源, 因此 Cl^- 可以作为污染源的指示剂. 很多学者采用 Cl^- 摩尔浓度和 NO_3^- 摩尔浓度的关系以及和 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值的关系来判断 NO_3^- 的来源, 低 Cl^- 浓度和高 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值表示水样的 NO_3^- 主要来源是化学肥料; 高 Cl^- 浓度和低 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值表示水样的 NO_3^- 主要来源是生活污水及粪肥^[36,37]. 从图4可以看出, 在对河口水库、里畈水库和四岭水库, Cl^- 和 NO_3^- 浓度都很低, 表明在山林地区的3个水库受人为活动的影响较小. 而青山水库在南苕溪的中下游, 随着河流流经农业区和城市, 含有高 Cl^- 和 NO_3^- 浓度的农业废水、生活污水及粪肥排入支流从而汇入青山水库, 导致青山水库含有较高浓度的 Cl^- 和 NO_3^- . 4个水库的 Cl^- 和 NO_3^- 浓度呈极显著相关($R = 0.914$, $P < 0.01$, $n = 22$), 说明 Cl^- 和 NO_3^- 有相同的来源. 对河口水库、里畈水库和四岭水库较低的 Cl^- 浓度($< 0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)和较高的 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值(> 1)表明这3个水库 NO_3^- 的来源主要是化学肥料. 已有研究表明东苕溪上游河段虽然人为干扰少, 但普遍种植的经济林(如竹林、果树等)使用化肥, 而这3个水库(河口水库、里畈水库和四岭水库)正好位于东苕溪的上游^[38,39]. 青山水库中等大小的 Cl^- 浓度($0.20 \sim 0.50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值($0.5 \sim 1.0$)表明青山水库的 NO_3^- 是多种源的混合.

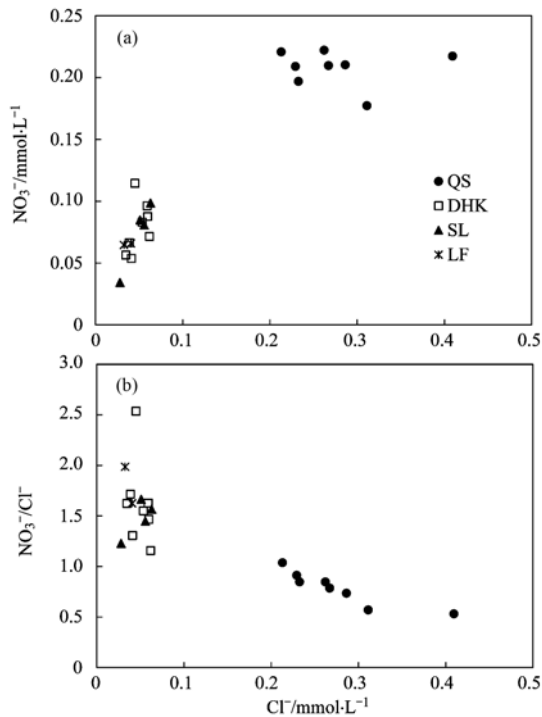


图4 4个水库水的 NO_3^- 和 Cl^- 及 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 和 Cl^- 摩尔浓度关系

Fig. 4 Relationship between NO_3^- and Cl^- and variations of $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ with Cl^- molar concentrations in the surface water in the four reservoirs

3.2 水库硝酸盐来源解析

本研究的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值与Liang等^[38]在东苕溪流域开展的研究结果相一致,这是由于本研究4个水库所在的东苕溪上游区域,近10年来该区域土地利用类型没有大规模改变,南苕溪、太平溪和余英溪的上游仍是以山林和农村居住区为主,南苕溪中下游是山林、农田、临安城区并伴有工业园区.水体中 NO_3^- 的来源主要包括降水、土壤氮、化学肥料、工业废水和生活污水及粪肥.根据典型来源的硝酸盐氮、氧同位素值($\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值)分布,将4个水库的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值在图3中表示,本研究发现,青山水库 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值较高,分布在生活污水和土壤氮区间;对河口水库和四岭水库 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低,分布在化学肥料和土壤氮区间;里畈水库 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布在土壤氮区间.

已有研究表明,地表水 NO_3^- 含量和同位素组成受周边土地利用类型的影响^[11,22].途经上游农业区、城镇和工业区,河水汇入青山水库,青山水库 NO_3^- 的主要来源包括降水、土壤氮、化学肥料、生活污水及粪肥和工业废水.对河口水库、四岭水库

和里畈水库在山林地区,周围也有一定的竹林、茶树种植和果树种植,无生活污水的直接排放,因此这3个水库 NO_3^- 的主要来源包括降水、土壤氮和化学肥料.

3.3 水库硝酸盐迁移转化过程的识别

NO_3^- 中的氮、氧同位素组成不仅取决于不同的 NO_3^- 来源,也受水生系统中生物活动的影响,如硝化、反硝化作用.相对于大气沉降和化肥中的 NO_3^- 的氧同位素组成,由硝化作用形成的硝酸盐显著地贫 ^{18}O .本实验4个水库 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为2.8‰~14.1‰,值域范围较窄.根据Xue等^[16]总结的硝化作用产生的 NO_3^- 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值-10‰~10‰,本研究中大多数水样(>86%) $\delta^{18}\text{O}$ 值小于10‰,说明这些水库存在强烈的硝化作用.

反硝化作用能还原 NO_3^- ,释放出分子态氮(N_2)或者氧化亚氮(N_2O)至大气,在这过程中由于反硝化速率、温度及底物浓度等因素,能致使剩余底物中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值升高且其同位素值域范围较广.已有研究表明,在水体中,若 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的比值为1.3:1~2:1之间,则表示存在反硝化作用^[16,23,37].在本研究中,水样的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值呈现负相关,且14个样的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的比值介于0.1~1.74之间,93%样品的 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 值小于1.3,基本可以证明这4个水库中没有明显的反硝化作用存在.这可能是由于水库中溶解氧含量充足,水体环境不利于反硝化作用的发生.

3.4 利用SIAR模型计算水库 NO_3^- 各源的贡献率

各种硝酸盐源的初始同位素特征值的均值和方差来自文献[12,13,16,24,36,37](图4).利用SIAR模型计算 NO_3^- 各源的贡献率时,假设公式(1)中的分馏因子 $C_{jk}=0$,根据分析,水库中微生物反硝化作用较弱,因此该假设成立.本研究认为青山水库 NO_3^- 的源有5种:工业废水(ID)、生活污水及粪肥(SM)、化学肥料(CF)、土壤氮(SN)和降水(PR);对河口水库、四岭水库和里畈水库 NO_3^- 的源有3种:化学肥料、土壤氮、降水.

根据SIAR模型输出结果发现,青山水库5种 NO_3^- 源的贡献率依次为:化学肥料(35%)>土壤氮(27%)>生活污水及粪肥(25%)>降水(7%)>工业废水(6%);对河口水库3种 NO_3^- 源的贡献率依次为:化学肥料(41%)>土壤氮(38%)>降水(21%);四岭水库3种 NO_3^- 源的贡献率依次为:土壤氮(39%)>化学肥料(37%)>降水(24%);里畈水库3种 NO_3^- 源的贡献率依次为:土壤氮

(51%) > 化学肥料 (34%) > 降水 (15%) (图 5 和表 2)。

表 2 基于 SIAR 模型的各水库硝酸盐的贡献率¹⁾/%

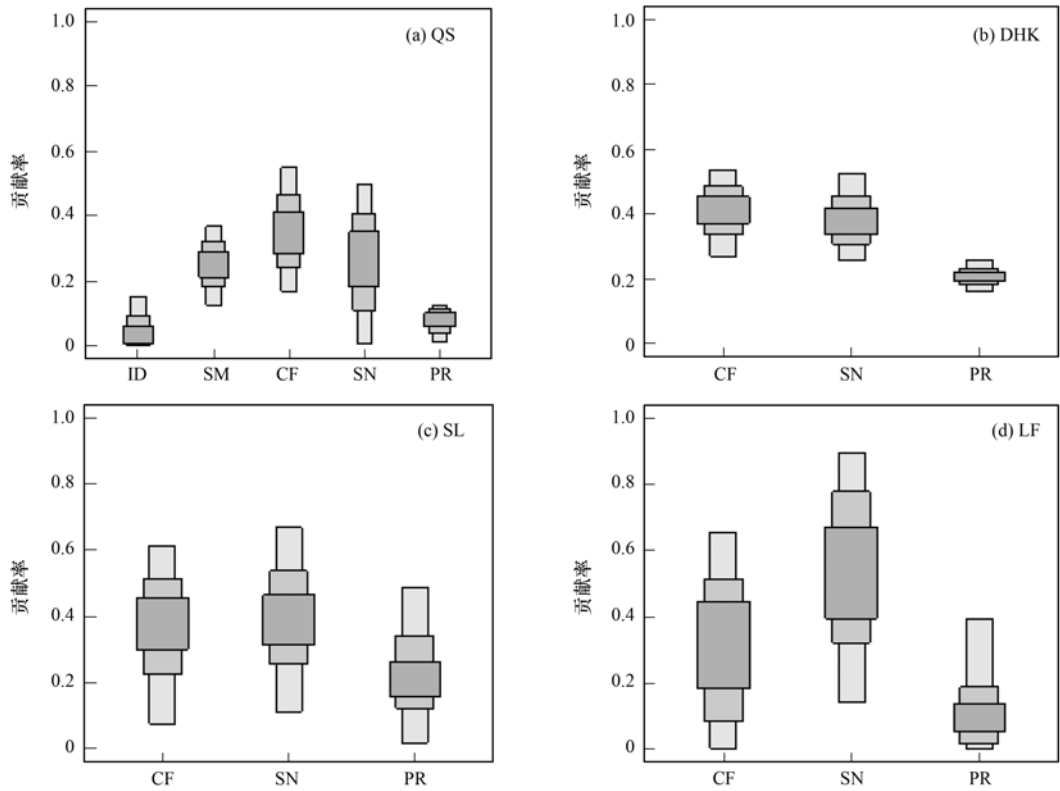
Table 2 Mean probability estimates of the source contributions apportioned by SIAR/%				
污染源	青山水库	对河口水库	四岭水库	里畈水库
工业废水	6	—	—	—
生活污水/粪肥	25	—	—	—
化学肥料	35	41	37	34
土壤氮	27	38	39	51
降水	7	21	24	15

1) “—”表示该源的贡献率不用计算

本研究发现, 4 个水库中, 化学肥料对这 4 个水库的贡献都超过了 34%, 这与 4 个水库都位于山林为主的农业区密切相关, 种植业面源污染具有随机、分散、范围广、复杂、难监测等特点, 治理难度大. 青山水库尽管在城区的下游, 化学肥料的贡献率还是大于生活污水及粪肥, 这说明随着浙江省“五水共治”工作的推进, 农村和城镇生活污水的排放得到有效控制, 而农业种植带来的面源污染的控制工作还需加强, 特别是需要控制氮肥的过量施用, 提高氮肥的使用效率. 土壤氮在 4 个水库中,

对水体硝酸盐的贡献率较高(27% ~ 51%). 已有研究表明: 林地土壤水溶性有机氮在土壤氮库中占有更重要的地位, 许多林地土壤水溶性有机氮的含量是 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N的 100 多倍, 东苕溪上游经济林施用化学肥料, 导致土壤水溶性有机氮浓度比天然林高 21 倍^[40,41]. 山林地区林地土壤较高的土壤水溶性有机氮随着降雨造成的水土流失进入水库, 在库内发生硝化反应, 成为水体硝酸盐. 化学肥料和土壤氮的贡献率占了本研究 4 个水库硝酸盐总贡献率的 72% ~ 85%, 可见种植业面源污染已成为水源地水环境氮污染的一大污染源. 受人为干扰较少的对河口水库、四岭水库和里畈水库降水的贡献率也较高(15% ~ 24%), 说明降水对于受人为干扰较少的水源地水库氮污染的贡献也不可忽略.

本研究利用 SIAR 模型定量计算了 4 个水库硝酸盐各污染源的贡献率, 该结果与水化学结合氮氧同位素的分析结果较为一致, 但是其研究仍有很大不足. 水体氮的迁移转化过程如: 硝化、反硝化等过程都会造成氮的同位素分馏, 从而影响水体硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值. 在本研究中, 假设分馏因子 $C_{jk}=0$, 没有考虑同位素分馏对 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的影响, 这会给污染源的贡献率造成一定的偏差. 未来的研



箱线图图例从浅到深表明 5%、25%、50%、75% 和 95% 的比例

图 5 利用 SIAR 计算 5 种污染源对于 4 个水库硝酸盐的贡献比例

Fig. 5 Proportional contributions of five potential NO_3^- sources in the four reservoirs estimated by the SIAR model

究中可以将同位素分馏因素的影响考虑进 SIAR 模型的运算中。

4 结论

(1)从水库水化学分析可知,青山水库各离子浓度最高,对河口水库、四岭水库和里畈水库各离子浓度较低,这与人类活动的强度密切相关。4 个水库都存在严重的氮污染,其中无机氮以 NO_3^- 为主。

(2)通过水体硝酸盐的氮氧同位素分析结合 SIAR 模型定量计算发现,化学肥料和土壤氮是 4 个水库的主要污染源,其中化学肥料的贡献率达到 34%~41%,土壤氮的贡献率达到 27%~51%,种植业面源污染已成为水源地水环境氮污染的主要贡献者。在受人类活动干扰较大的青山水库,生活污水及粪肥带来的污染也不可忽视,其贡献率为 25%。受人为干扰较少的对河口水库、四岭水库和里畈水库,降水对氮污染的贡献也不可忽视,其贡献率达 15%~24%。同时发现 4 个水库中存在明显的硝化作用而反硝化作用不明显。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国水利部. 2014 年中国水资源公报[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2015.
- [2] Li Y F, Li Y, Wu W. Threshold and resilience management of coupled urbanization and water environmental system in the rapidly changing coastal region[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **208**: 87-95.
- [3] 张春华, 黄廷林, 方开凯, 等. 周村水库主库区热分层初期氮素降低的驱动因子分析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(11): 4187-4193.
Zhang C H, Huang T L, Fang K K, *et al.* Analysis of driving factors on the nitrogen decrease in the early stage of the thermal stratification in main area of Zhoucun reservoir [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(11): 4187-4193.
- [4] 顾清. 浙江省饮用水水库水质演变及风险评价研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014. 20-26.
Gu Q. Water quality evolution analysis and risk assessment for drinking water reservoir in Zhejiang Province[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014. 20-26.
- [5] 何若英, 罗建良, 倪宏伟, 等. 对河口水库水质安全评价及污染防治措施研究[J]. *浙江水利科技*, 2010, (2): 1-3.
He R Y, Luo J L, Ni H W, *et al.* Water quality evaluation and pollution control measures for estuarine reservoirs[J]. *Zhejiang Hyrotechnics*, 2010, (2): 1-3.
- [6] 施沁璇, 韦肖杭, 施礼科, 等. 浙江青山水库富营养化状况评价[J]. *水生态学杂志*, 2015, **36**(4): 20-24.
Shi Q X, Wei X H, Shi L K, *et al.* Water quality eutrophication assessment of Qingshan reservoir in Zhejiang Province [J]. *Journal of Hydroecology*, 2015, **36**(4): 20-24.
- [7] 聂泽宇, 梁新强, 邢波, 等. 基于氮磷比解析太湖苕溪水体营养现状及应对策略[J]. *生态学报*, 2012, **32**(1): 48-55.
Nie Z Y, Liang X Q, Xing B, *et al.* The current water trophic status in Tiaoxi River of Taihu Lake watershed and corresponding coping strategy based on N/P ratio analysis[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, **32**(1): 48-55.
- [8] 邢萌, 刘卫国, 胡婧. 汾河、汾河河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪[J]. *环境科学*, 2010, **31**(10): 2305-2310.
Xing M, Liu W G, Hu J. Using nitrate isotope to trace the nitrogen pollution in Chanhe and Laohe River[J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(10): 2305-2310.
- [9] 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.
- [10] 赵庆良, 马慧雅, 任玉芬, 等. 利用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 示踪北京城区河流硝酸盐来源[J]. *环境科学*, 2016, **37**(5): 1692-1698.
Zhao Q L, Ma H Y, Ren Y F, *et al.* $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ tracing of nitrate sources in Beijing urban rivers [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(5): 1692-1698.
- [11] Xing M, Liu W G. Using dual isotopes to identify sources and transformations of nitrogen in water catchments with different land uses, Loess Plateau of China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(1): 388-401.
- [12] 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.
- [13] Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems[A]. In: Michener R H, Lajtha K (Eds.). *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*[M]. Malden, MA: Blackwell, 2007. 375-449.
- [14] Li R F, Ruan X H, Bai Y, *et al.* Effect of wheat-maize straw return on the fate of nitrate in groundwater in the Huaihe River Basin, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **592**: 78-85.
- [15] Chae G T, Yun S T, Mayer B, *et al.* Hydrochemical and stable isotopic assessment of nitrate contamination in an alluvial aquifer underneath a riverside agricultural field[J]. *Agricultural Water Management*, 2009, **96**(12): 1819-1827.
- [16] 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.
- [17] Panno S V, Kelly W R, Hackley K C, *et al.* Sources and fate of nitrate in the Illinois River Basin, Illinois [J]. *Journal of Hydrology*, 2008, **359**(1-2): 174-188.
- [18] Chen Z X, Liu G, Liu W G, *et al.* Identification of nitrate sources in Taihu Lake and its major inflow rivers in China, using $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values [J]. *Water Science Technology*, 2012, **66**(3): 536-542.
- [19] Bu H M, Song X F, Zhang Y, *et al.* Sources and fate of nitrate in the Haicheng River basin in Northeast China using stable isotopes of nitrate[J]. *Ecological Engineering*, 2017, **98**: 105-113.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Xia Y Q, Weller D E, Williams M N, *et al.* Using bayesian hierarchical models to better understand nitrate sources and sinks in agricultural watersheds[J]. *Water Research*, 2016, **105**: 527-539.
- [24] Yang L P, Han J P, Xue J L, *et al.* Nitrate source apportionment in a subtropical watershed using Bayesian model[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **463-464**: 340-347.
- [25] 金赞芳, 龚嘉临, 施伊丽, 等. 沉积物-水界面氮的源解析和硝化反硝化研究[J]. *环境科学*, 2017, **38**(4): 1423-1430.
- Jin Z F, Gong J L, Shi Y L, *et al.* Nitrate source identification and nitrification-denitrification at the sediment-water interface[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(4): 1423-1430.
- [26] HJ/T 91-2002, 地表水和污水监测技术规范[S].
- [27] HJ 636-2012, 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S].
- [28] GB/T 8538-2008, 饮用天然矿泉水检验方法[S].
- [29] Casciotti K L, Sigman D M, Hastings M G, *et al.* Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, **74**(19): 4905-4912.
- [30] Révész K, Casciotti K. Determination of the $\delta(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})$ and $\delta(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$ of nitrate in water: RSIL lab code 2900[A]. In: Révész K, Coplen T B (Eds.). *Methods of the Reston Stable Isotope Laboratory* [M]. Reston, Virginia: United States Geological Survey, 2007. 24-25.
- [31] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- [32] Cao Y C, Sun G Q, Xing G X, *et al.* Natural abundance of ^{15}N in main N-containing chemical fertilizers of China [J]. *Pedosphere*, 1991, **1**(4): 377-382.
- [33] 邢光熹, 曹亚澄, 施书莲, 等. 太湖地区水体氮的污染源和反硝化[J]. *中国科学(B辑)*, 2001, **31**(2): 130-137.
- [34] 临安市环境保护局. 2016 年度临安市环境状况公报[EB/OL]. http://www.lanews.com.cn/flxx/content/2017-06/05/content_6190281.htm, 2017-06-05.
- [35] 张芬, 杨长明, 潘睿捷. 青山水库表层沉积物重金属污染特征及生态风险评价[J]. *应用生态学报*, 2013, **24**(9): 2625-2630.
- Zhang F, Yang C M, Pan R J. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Qingshan reservoir in Lin'an City, Zhejiang Province of East China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, **24**(9): 2625-2630.
- [36] Liu C Q, Li S L, Lang Y C, *et al.* Using $\delta^{15}\text{N}$ -and $\delta^{18}\text{O}$ -Values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, Southwest China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(22): 6928-6933.
- [37] Yue F J, Liu C Q, Li S L, *et al.* Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to identify nitrate sources and transformations in Songhua River, Northeast China [J]. *Journal of Hydrology*, 2014, **519**: 329-339.
- [38] Liang X Q, Nie Z Y, He M M, *et al.* Application of ^{15}N - ^{18}O double stable isotope tracer technique in an agricultural nonpoint polluted river of the Yangtze Delta Region [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(10): 6972-6979.
- [39] 徐兵兵, 卢峰, 黄清辉, 等. 东苕溪水体氮、磷形态分析及其空间差异性[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(4): 1181-1188.
- Xu B B, Lu F, Huang Q H, *et al.* Forms of nitrogen and phosphorus and their spatial variability in East Tiaoxi River[J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(4): 1181-1188.
- [40] Kalbitz K, Solinger S, Park J H, *et al.* Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review[J]. *Soil Science*, 2000, **165**(4): 277-304.
- [41] Wu J S, Jiang P K, Chang S X, *et al.* Dissolved soil organic carbon and nitrogen were affected by conversion of native forests to plantations in subtropical China[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 2010, **90**(1): 27-36.

CONTENTS

Estimation of Fine Particle ($PM_{2.5}$) Emission Inventory from Cooking: Case Study for Shanghai	WANG Hong-li, JING Sheng-ao, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1971)
Chemical Characterization, Spatial Distribution, and Source Identification of Organic Matter in $PM_{2.5}$ in summertime Shanghai, China	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, JING Sheng-ao, <i>et al.</i> (1978)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Salts in $PM_{2.5}$ in the Southern Suburbs of Beijing	GAO Han-yu, WEI Jing, WANG Yue-si (1987)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust $PM_{2.5}$ During Spring in Tianjin Using the Quadrat Sampling Method	ZHAO Jing-qi, JI Ya-qin, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (1994)
HONO Pollution Characteristics and Nighttime Sources During Autumn in Guangzhou, China	TIAN Zhi-lin, YANG Wen-da, YU Xiao-fang, <i>et al.</i> (2000)
Sulfur Sources and Oxidation Pathways in Summer Aerosols from Nanjing Northern Suburbs Using S and O Isotopes	HAN Xun, REN Jie, CHEN Shan-li, <i>et al.</i> (2010)
Methods for Determining and Applications of High-Resolution Vehicle Emission Inventory at County Scale	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (2015)
Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted from Typical Industrial Biomass Boilers	LIN Yu-jun, BAI Li, WANG Huan-xiang, <i>et al.</i> (2023)
Research of Parameter Uncertainty for the HSPF Model Under Different Temporal Scales	PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, MA Wen-jing (2030)
Contribution of Nitrogen Sources in Water Sources by Combining Nitrogen and Oxygen Isotopes and SIAR	JIN Zan-fang, ZHANG Wen-liao, ZHENG Qi, <i>et al.</i> (2039)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, ZHAO Yong-hui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2048)
Fluorescent Characteristics and Environmental Significance of Particulate Organic Matter in Lake Taihu, China	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (2056)
Distribution and Settlement of Microplastics in the Surface Sediment of Yangtze Estuary	ZHU Xiao-tong, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (2067)
Water Chemistry and Characteristics of Dissolved Organic Carbon During the Wet Season in Wulixia Reservoir, SW China	LU Xiao-xuan, LI Qiang, JIN Zhen-jiang, <i>et al.</i> (2075)
Bioavailability of Dissolved Organic Carbon in Rivers for Typical Vegetation Types in the Permafrost Regions on the Qinghai-Tibet Plateau	MA Xiao-liang, LIU Gui-min, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (2086)
Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) and Relationship with Dissolved Heavy Metals in a Peri-urban and an Urban River	LIANG Meng-qi, SHAO Mei-ling, CAO Chang-li, <i>et al.</i> (2095)
Migration and Transformation of Dissolved Organic Matter in Karst Water Systems and an Analysis of Their Influencing Factors	ZHANG Lian-kai, LIU Peng-yu, QIN Xiao-qun, <i>et al.</i> (2104)
Source and Distribution of Dissolved Metal Ions in the Backwater Area of Pengxi River in Three Gorges Reservoir	ZHAO Xiao-song, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2117)
Differences in Diffusive Fluxes of Nutrients from Sediment Between the Natural River Areas and Reservoirs in the Lancang River Basin	WANG Xue, CHENG Bao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (2126)
Nutrient Distribution Characteristics of the Sediment-water System in the Xiangxi River During the Impoundment of TGR	SU Qing-qing, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2135)
Effects of Submerged Macrophytes on Different Phosphorus Fractions in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, GAO Shun-feng, WAN Rui, <i>et al.</i> (2145)
Distribution Characteristics and Fluxes of Nitrogen and Phosphorus at the Sediment-water Interface of Yuqiao Reservoir	WEN Shuai-long, GONG Wan-qing, WU Tao, <i>et al.</i> (2154)
Distribution of Phosphorus Fractions in Surface Sediments of Minjiang Mainstreams	YANG Geng, QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, <i>et al.</i> (2165)
Nitrate Uptake Kinetics and Correlation Analysis in an Agricultural Drainage Ditch	LI Ru-zhong, YIN Qi-he, GAO Su-di, <i>et al.</i> (2174)
Influencing Factors for Phosphorus Removal by Modified Bio-ceramic Substrates Coated with ZnAl-LDHs Synthesized by Different Modification Conditions	XIANG Yang, ZHANG Xiang-ling, LEI Yu, <i>et al.</i> (2184)
Removal of Odorants in Drinking Water Using VUV/Persulfate	SUN Xin, SHI Lu-xiao, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (2195)
Degradation of OG with Peroxymonosulfate Activated by a $MnFe_2O_4$ -graphene Hybrid	XIA Wen-jun, LIU Feng, HAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism of As(V) Removal from Water by Lanthanum and Cerium Modified Biochars	LI Jin, ZU Yan-qun, LI Gang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption of Dissolved Organic Matter with Different Relative Molecular Masses on Inorganic Minerals and Its Influence on Carbamazepine Adsorption Behavior	LIANG Yu, HE Jiang-tao, ZHANG Si (2219)
Pollution Characteristics of Organophosphorus Flame Retardants in a Wastewater Treatment Plant	SUN Jia-wei, DING Wei-nan, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (2230)
Enhanced Coagulation as a Pretreatment for Low Temperature Wastewater	LIU Hai-long, REN Yu-xia, ZHANG Zhong-min (2239)
Operating Characteristics and Fouling Characteristics of a RO Membrane System for Desalination of Dyeing Wastewater	TAN Yu-jun, ZHANG Ze-tian, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (2249)
Optimization of the Nitrogen Removal Performance on the CANON Process in a Biofilm Reactor: From FBBR to MBBR	FU Kun-ming, LI Hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i> (2256)
Microbial Community Dynamics During Two Sludge Granulation Processes	GAO Jing-feng, ZHANG Li-fang, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (2265)
Sludge Conditioning Performance of Polyaluminum, Polyferric, and Titanium Xerogel Coagulants	WANG Xiao-meng, WANG Xin, YANG Ming-hui, <i>et al.</i> (2274)
Effects of Heat and Heat-alkaline Treatments on Disintegration and Dissolved Organic Matter in Sludge	DAI Qin, ZHANG Wen-zhe, YU Pan-fen, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Formation of Partial Nitrification Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (2289)
Spatial and Temporal Variation of Mercury in Municipal Sewage Sludge in China	WANG Ning, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (2296)
Characteristics of N_2O Release and Influencing Factors in Grass-type and Algae-type Zones of Taihu Lake During Summer	ZHENG Xiao-lan, WEN Shuai-long, LI Xin, <i>et al.</i> (2306)
Analysis of Greenhouse Gas Emission Characteristics and Their Influencing Factors in the Algae Zone of Lake Taihu	JIA Lei, PU Yi-ni, YANG Shi-jun, <i>et al.</i> (2316)
Dynamics of CO_2 and N_2O in Seasonal Frozen Soil Profiles for a Typical Steppe in Inner Mongolia	LI Jin-bo, YAO Nan, LI Xiu, <i>et al.</i> (2330)
Characteristics of CO_2 Flux in a Mature Apple (<i>Malus domestica</i>) Orchard Ecosystem on the Loess Plateau	YANG Jian-feng, YANG Xiao-ni, WANG Jun-hua, <i>et al.</i> (2339)
Effects of Biochar Application Rates on Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, GUO Xiao-min, <i>et al.</i> (2351)
Short-Term Effects of Different Fertilization Treatments on Greenhouse Gas Emissions from Northeast Black Soil	LI Ping, LANG Man, LI Miao, <i>et al.</i> (2360)
Eukaryotic Micro-plankton Community Diversity and Characteristics of Regional Distribution in the Yellow Sea by ITS High-throughput Sequencing	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2368)
Influence of Different Patterns of Discharge on Microbial Diffusion in Municipal Treated Wastewater	LANG Xiu-lu, SONG Zhi-wen, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (2380)
Impact of Tourism on Bacterial Communities of Karst Underground River: A Case Study from Two Caves in Fengdu, Chongqing	LÜ Xian-fu, HE Qiu-fang, WANG Feng-kang, <i>et al.</i> (2389)
Diversity of the Microbial Community in Rice Paddy Soil with Biogas Slurry Irrigation Analyzed by Illumina Sequencing Technology	ZHU Jin-shan, ZHANG Hui, MA Lian-jie, <i>et al.</i> (2400)
Effect of Biochar Amendment on Physicochemical Properties and Fungal Community Structures of Cinnamon Soil	YAN Hai-tao, YIN Quan-yu, DING Song-shuang, <i>et al.</i> (2412)
Carbon Metabolism Characteristics of the Karst Soil Microbial Community for Pb-Zn Mine Tailings	FANG Jun-jia, LI Qiang, LIU Chang, <i>et al.</i> (2420)
Denitrification Characteristics and Community Structure of Aerobic Denitrifiers from Lake and Reservoir Sediments	KANG Peng-liang, ZHANG Hai-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2431)
Investigation of the Coupling Mechanism between Naphthalene Degradation and Denitrification of a Naphthalene Degraded Bacterial Consortium Under Denitrification	ZHANG Ze-yu, WANG Ming-xia, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2438)
Spatial Distribution Study and Pollution Assessment of Pb in Soils in the Xijiang River Drainage of Guangxi	ZHANG Yun-xia, SONG Bo, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2446)
Effects of Agricultural Activities on Soil Mercury Changes in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	CHEN Qiu-yu, SUN Song, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2456)
Screening and Identification of Arsenic-resistant Endophytic Bacteria from Different Rice Tissues (<i>Oryza sativa</i> L.) in Different Growth Stages	WANG Bo-xun, WANG Xue-dong, DUAN Gui-lan (2464)
Characteristics of Mercury Transformation in Soil and Accumulation in Rice Plants in an Acidic Purple Paddy Soil Area	LI Yu-qin, SUN Tao, DENG Han, <i>et al.</i> (2472)
Life Cycle Environmental Impact Assessment on Different Modes of Greenhouse Vegetable Production in the North China Plain	XU Qiang, HU Ke-lin, LI Ji, <i>et al.</i> (2480)
Health Effects of $PM_{2.5}$ Based on Bacterial Toxicity Test and Transcriptional Analysis in Lungs of Mice	SONG Peng-cheng, LU Shu-yu, WEI Yong-jie, <i>et al.</i> (2489)
Socio-economic Factors Influencing the Spatial Distribution of $PM_{2.5}$ Concentrations in China: An Exploratory Analysis	DUAN Jie-xiong, ZHAI Wei-xin, CHENG Cheng-qi, <i>et al.</i> (2498)