

目次

持久性、迁移性和潜在毒性化学品环境健康风险与控制研究现状及趋势分析	张少轩, 陈安娜, 陈成康, 景侨楠, 刘建国 (3017)
我国厨余垃圾资源化技术的多维绩效评价	杨光, 史波芬, 周传斌 (3024)
基于 MSPA 和电路理论的京津冀城市群热环境空间网络	乔治, 陈嘉悦, 王楠, 卢应爽, 贺瞳, 孙宗耀, 徐新良, 杨浩, 李莹, 王方 (3034)
城市空间格局与热环境响应关系:以合肥市为例	陈媛媛, 姚侠妹, 偶春, 张清怡, 姚晓洁 (3043)
天津市“十三五”期间 PM _{2.5} 减排效果评估	肖致美, 徐虹, 蔡子颖, 张裕芬, 刘茂辉, 孙猛, 李鹏, 杨宁, 戴运峰 (3054)
清洁取暖对保定市采暖期 PM _{2.5} 中碳质气溶胶的影响	罗宇睿, 张凯, 赵好希, 任家豪, 段菁春, 李欢欢, 关键, 郭志强, 李博文 (3063)
南京地区细颗粒物污染输送影响及潜在源区	谢放尖, 郑新梅, 窦焱焱, 杨峰, 刘春蕾, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 胡建林, 陈长虹 (3071)
大气环流型对珠三角 2015~2020 年臭氧变化的影响	汪瑶, 刘润, 辛繁 (3080)
热带气旋对海南岛臭氧污染的影响分析	符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文师 (3089)
基于 CMAQ 和 HYSPLIT 模式的日照市夏季臭氧污染成因和来源分析	林鑫, 全纪龙, 王伊凡, 陈羽翔, 刘永乐, 张鑫, 敖丛杰, 刘浩天 (3098)
2016~2020 年成都市控制 PM _{2.5} 和 O ₃ _{8h} 污染的健康效益评价	张莹, 田琪琪, 魏晓钰, 张少波, 胡文东, 李明刚 (3108)
深圳市 2022 年春季新冠疫情管控期间空气质量分析	刘婵芳, 张傲星, 房庆, 叶毓婧, 杨红龙, 陈炯恺, 吴雯潞, 侯岳, 莫佳佳, 傅宗玖 (3117)
贵州省生物质燃烧源大气污染物排放清单	王艳妮, 杨敬婷, 黄贤峰, 程燕, 陆标, 顾兆林 (3130)
西安市大气降水的主要化学组分及其来源	周东, 黄智浦, 李思敏, 王森, 牛振川, 熊晓虎, 冯雪 (3142)
宜昌市大气微塑料的分布、呼吸暴露及溯源	刘立明, 王超, 巩文雯, 陆安祥, 任东, 涂清, 贾漫珂 (3152)
雅鲁藏布江水化学演变规律	江平, 张全发, 李思悦 (3165)
无定河流域地表水硝酸盐浓度的时空分布特征及来源解析	徐奇峰, 夏云, 李书鉴, 王万洲, 李志 (3174)
太浦河水体与沉积物中重金属的季节变化特征与污染评价	罗鹏程, 涂耀仁, 孙婷婷, 刘生辉, 高佳欣, 寇佳怡, 顾心彤, 段艳平 (3184)
北京市北运河水体中抗生素污染特征及风险评估	蒋宝, 隋珊珊, 孙成一, 王亚玲, 荆降龙, 凌文翠, 李珊珊, 李国傲 (3198)
氮和氧同位素示踪伊洛河河水硝酸盐来源及转化过程	郭文静, 张东, 蒋浩, 吴洋洋, 张郭妙, 段慧真, 许梦军, 麻冰涓, 陈昊, 黄兴宇 (3206)
淮河下游湖泊表层水和沉积物中 PPCPs 分布特征及风险评估	武宇圣, 黄天寅, 张家根, 田永静, 庞燕, 许秋瑾 (3217)
西宁市浅层地下水化学特征及形成机制	刘春燕, 于开宁, 张英, 荆继红, 刘景涛 (3228)
叶尔羌河流域平原区地下水污染风险评价	闫志云, 曾妍妍, 周金龙, 孙英, 马常莲 (3237)
密云水库细菌群落组成结构及影响因素	陈颖, 王佳文, 梁思航, 陈倩 (3247)
可见光激发下模拟海水中四环素光降解的机制和路径	许恒韬, 付小航, 丰卫华, 王挺 (3260)
纳米零价铁改性生物炭对水中氨氮的吸附特性及机制	陈文静, 石峻岭, 李雪婷, 张李金, 刘富强, 陈正祝, 庞维海, 杨殿海 (3270)
高锰酸钾改性椰壳生物炭对水中 Cd(II) 和 Ni(II) 的去除性能及机制	张凤智, 王敦球, 曹星洋, 刘桥京, 岳甜甜, 刘立恒 (3278)
铜改性净水污泥水热炭对水体中磷的吸附特性及底泥内源磷的固定	何李文泽, 陈钰, 孙飞, 李艳君, 杨顺生, 张志鹏 (3288)
城镇生活污水处理厂出水硝酸盐浓度及同位素组成的影响因素	张东, 葛文彪, 赵爱萍, 高振朋, 陈昊, 张琮, 蒋浩, 吴文阳, 廖琪, 李成杰, 黄兴宇, 麻冰涓 (3301)
基于 Meta 分析的污水处理工艺对微塑料去除效果影响	符立松, 侯磊, 王艳霞, 李晓琳, 王万宾, 梁启斌 (3309)
我国自然生态系统氮沉降临界负荷评估	黄静文, 刘磊, 颜晓元, 迺超普 (3321)
气候变化和人类活动对东部沿海地区 NDVI 变化的影响分析	金岩松, 金凯, 王飞, 刘春霞, 秦鹏, 宗全利, 刘佩娟, 陈明利 (3329)
基于 InVEST 模型和 PLUS 模型的环杭州湾生态系统碳储量	丁岳, 王柳柱, 桂峰, 赵晨, 朱望远 (3343)
河西走廊中段荒漠绿洲土壤生态化学计量特征	孙雪, 龙永丽, 刘乐, 刘继亮, 金丽琼, 杜海峰, 陈凌云 (3353)
乌梁素海东部流域非生季草地土壤细菌群落结构的垂向差异	李文宝, 张博尧, 史玉娇, 郭鑫, 李兴月 (3364)
芦芽山华北落叶松林土壤剖面细菌群落分布格局	毛晓雅, 刘晋仙, 贾彤, 吴铁航, 柴宝峰 (3376)
植被类型对黄土高原露天矿山复垦土壤碳循环功能基因的影响	赵姣, 马静, 朱燕峰, 于昊辰, 张琦, 陈浮 (3386)
施用生物炭对麦田土壤细菌群落多样性和冬小麦生长的影响	姚丽茹, 李伟, 朱良正, 曹布仓, 韩娟 (3396)
甜龙竹不同种植年限对土壤真菌群落的影响	朱书红, 辉朝茂, 赵秀婷, 刘蔚漪, 张仲富, 刘会会, 张文君, 朱礼月, 涂丹丹 (3408)
生物炭对热带地区辣椒种植土壤 N ₂ O 排放及其功能基因的影响	陈琦琦, 王紫君, 陈云忠, 王誉琴, 朱启林, 胡天怡, 胡煜杰, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (3418)
覆膜和有机无机配施对夏玉米农田温室气体排放及水氮利用的影响	蒋洪利, 雷琪, 张彪, 吴淑芳 (3426)
不同类型地膜覆盖对土壤质量、根系生长和产量的影响	穆晓国, 高虎, 李梅花, 赵欣茹, 郭宁, 靳磊, 李建设, 叶林 (3439)
基于 PMF 模型的某铅锌冶炼城市降尘重金属污染评价及来源解析	陈明, 王琳玲, 曹柳, 李名闯, 申哲民 (3450)
云南 5 城市道路扬尘 PM _{2.5} 中重金属含量表征及健康风险	韩新宇, 郭晋源, 史建武, 李定霜, 王怡明, 宁平 (3463)
兰州市黄河风情线地表积尘及周边绿地土壤重金属污染特征及风险评价	李军, 李开明, 王晓槐, 焦亮, 臧飞, 毛潇萱, 杨云钦, 台喜生 (3475)
PMF 和 RF 模型联用的土壤重金属污染来源解析与污染评价:以西北某典型工业园区为例	高越, 吕童, 张鑫凯, 张博哈, 毕思琪, 周旭, 张炜, 曹红斌, 韩增玉 (3488)
基于 APCS-MLR 受体模型和地统计法的矿区周边农用地土壤重金属来源解析	张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (3500)
PCA-APCS-MLR 和地统计学的典型农田土壤重金属来源解析	王美华 (3509)
三峡库区稻田土壤重金属污染特征及风险评价	刘娅君, 李彩霞, 梅楠, 张美平, 张成, 王定勇 (3520)
皖江经济带耕地重金属健康风险评价及环境基准	刘海, 魏伟, 宋阳, 潘杨, 黄健敏 (3531)
张家口市万全区某种植区土壤重金属污染评价与来源分析	安永龙, 殷秀兰, 李文娟, 金爱芳, 鲁青原 (3544)
滁州市表层土壤重金属含量特征、源解析及污染评价	汤金来, 赵宽, 胡睿鑫, 徐涛, 王宜萱, 杨扬, 周葆华 (3562)
矿业废弃地重金属形态分布特征与迁移转化影响机制分析	魏洪斌, 罗明, 向奎, 查理思, 杨慧丽 (3573)
基于成土母质的矿产资源基地土壤重金属生态风险评价与来源解析	卫晓峰, 孙紫坚, 陈自然, 魏浩, 孙厚云, 刘卫, 傅大庆 (3585)
不同种类蔬菜重金属富集特征及健康风险	祁浩, 庄坚, 庄重, 王琪, 万亚男, 李花粉 (3600)
山东省典型灌区土壤-小麦重金属健康风险评估	王菲, 费敏, 韩冬锐, 李春芳, 曹文涛, 姚磊, 曹见飞, 吴泉源 (3609)
基于机器学习方法的小麦镉富集因子预测	牛硕, 李艳玲, 杨阳, 商艳萍, 王天齐, 陈卫平 (3619)
《环境科学》征订启事(3062) 《环境科学》征稿简则(3116) 信息(3164, 3259, 3572)	

城镇生活污水处理厂出水硝酸盐浓度及同位素组成的影响因素

张东¹, 葛文彪¹, 赵爱萍², 高振朋¹, 陈昊¹, 张琮¹, 蒋浩³, 吴文阳¹, 廖琪¹, 李成杰¹, 黄兴宇¹, 麻冰涓¹

(1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454000; 2. 康达环保水务有限公司, 焦作 454000; 3. 中国科学院武汉植物园, 武汉 430074)

摘要: 城镇生活污水是地表水硝酸盐(NO_3^-)的重要来源,但其 NO_3^- 浓度和同位素组成($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)仍不明确,特别是污水处理工艺对出水 NO_3^- 浓度、 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 影响仍不清楚.选择焦作市污水处理厂作为研究载体,每隔8 h收集污水厂进水、二沉池出水以及总排口出水样品,连续收集3 d,分析 NH_4^+ 浓度、 NO_3^- 浓度以及 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成变化,说明处理工艺对氮转化、出水 NO_3^- 浓度及 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成的影响过程.结果发现:① $\rho(\text{NH}_4^+)$ 均值在进水口为 $(22.86 \pm 2.16) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,二沉池出水降低至 $(3.78 \pm 1.98) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,总排口出水减小到 $(2.70 \pm 1.98) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;进水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 中间值为 $0.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,二沉池出水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值升高至 $(33.48 \pm 3.10) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,总排口出水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值增加到 $(37.20 \pm 4.34) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;②进水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值分别为 $(17.1 \pm 10.7) \text{ ‰}$ 和 $(19.2 \pm 2.2) \text{ ‰}$,二沉池出水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 中间值分别为 11.9 ‰ 和 6.4 ‰ ,总排口出水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值分别为 $(12.6 \pm 1.9) \text{ ‰}$ 和 $(5.7 \pm 0.8) \text{ ‰}$;③进水 NH_4^+ 浓度与二沉池出水和总排口出水 NH_4^+ 浓度存在显著差异($P < 0.05$),二沉池出水 NH_4^+ 浓度降低与好氧处理工艺中 NH_4^+ 发生硝化作用有关,二沉池出水 NH_4^+ 浓度与总排口出水 NH_4^+ 浓度不存在显著差异($P > 0.05$);④进水 NO_3^- 浓度与二沉池出水和总排口出水 NO_3^- 浓度存在显著差异($P < 0.05$),进水 NO_3^- 浓度极低,但 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值较高,可能与生活污水在管道运输过程中发生反硝化作用有关;二沉池和总排口出水 NO_3^- 浓度显著升高($P < 0.05$),但 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值显著降低($P < 0.05$),与 NH_4^+ 硝化过程中水的参与有关.研究结果说明污水处理厂好氧和厌氧处理过程对出水 NO_3^- 浓度和同位素组成的影响,为借助 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值辨识生活污水对地表水硝酸盐的贡献提供科学依据.

关键词: 城镇污水处理厂; 氨盐; 硝酸盐; 氮转化; 氮和氧同位素

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)06-3301-08 DOI: 10.13227/j. hjkx. 202206285

Factors Affecting Nitrate Concentrations and Nitrogen and Oxygen Isotope Values of Effluents from Waste Water Treatment Plant

ZHANG Dong¹, GE Wen-biao¹, ZHAO Ai-ping², GAO Zhen-peng¹, CHEN Hao¹, ZHANG Cong¹, JIANG Hao³, WU Wen-yang¹, LIAO Qi¹, LI Cheng-jie¹, HUANG Xing-yu¹, MA Bing-juan¹

(1. School of Resource and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Kangda Environmental Protection Water Co., Ltd., Jiaozuo 454000, China; 3. Wuhan Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Urban domestic sewage is one of the important nitrate (NO_3^-) sources for surface water; however, their NO_3^- concentrations and nitrogen and oxygen isotope values ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) remain unclear, and the factors affecting NO_3^- concentrations and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values of effluents in the waste water treatment plant (WWTP) are still unknown. Water samples in the Jiaozuo WWTP were collected to illustrate this question. Influent, clarified water in the secondary sedimentation tank (SST), and effluents of the WWTP were sampled every 8 h. The ammonia (NH_4^+) concentrations, NO_3^- concentrations, and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values were analyzed to elucidate the nitrogen transfers through different treatment sections and illustrate the factors affecting the effluent NO_3^- concentrations and isotope ratios. The results indicated that ① the mean NH_4^+ concentration was $(22.86 \pm 2.16) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in the influent and decreased to $(3.78 \pm 1.98) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in the SST and continuously reduced to $(2.70 \pm 1.98) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in the effluent of the WWTP. The median NO_3^- concentration was $0.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in the influent, and the average NO_3^- concentration increased to $(33.48 \pm 3.10) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in the SST and gradually increased to $(37.20 \pm 4.34) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in the effluent of the WWTP. ② The mean values of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ were $(17.1 \pm 10.7) \text{ ‰}$ and $(19.2 \pm 2.2) \text{ ‰}$ in the influent of the WWTP, the median values of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ were 11.9 ‰ and 6.4 ‰ in the SST, and the average values were $(12.6 \pm 1.9) \text{ ‰}$ and $(5.7 \pm 0.8) \text{ ‰}$ in the effluent of the WWTP. ③ The NH_4^+ concentrations of influent had significant differences compared to those in the SST and the effluent ($P < 0.05$). The reduction of NH_4^+ concentrations in the SST was due to the above nitrification during the aerobic treatment process, which transferred NH_4^+ to NO_3^- . The NH_4^+ concentrations in the SST had no significant differences with that in the effluent of the WWTP ($P > 0.05$). ④ The NO_3^- concentrations in the influent had significant differences with those in the SST and the effluent ($P < 0.05$), and minor NO_3^- concentrations but relatively high $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values in the influent were probably due to denitrification during the pipe sewage transportation. The obviously increased NO_3^- concentrations ($P < 0.05$) but decreased $\delta^{18}\text{O}-$

收稿日期: 2022-06-25; 修订日期: 2022-08-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(42073009, 41573095)

作者简介: 张东(1978~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境同位素示踪与应用, E-mail: zhangdong@hpu.edu.cn

NO_3^- values ($P < 0.05$) in the SST and the effluent resulted from water oxygen incorporation during the nitrification. The above results confirmed the impacts of aerobic and anaerobic treatment processes on NO_3^- concentrations and isotope ratios of effluent from the WWTP and provided scientific basis for the identification of sewage contributions to surface water nitrate via average $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values.

Key words: waste water treatment plant; ammonia; nitrate; nitrogen transfer; nitrogen and oxygen isotopes

2020 年我国城市污水排放量为 571 亿 m^3 , 处理量为 557 亿 m^3 ^[1], 城市污水排放量占 2020 年全国 35 个主要河流代表站总径流量的 3.4%^[2], 超过 2020 年黄河年径流量 (487 亿 m^3 , 花园口站)^[2]. 生活污水是地表水环境氮和磷等营养元素的重要来源^[3-5], 过量的氮磷会对地表水生态环境造成严重影响^[6], 硝酸盐 (NO_3^-) 质量浓度增加造成水体富营养化, 饮用水中 NO_3^- 质量浓度过高导致高铁血红蛋白血症等疾病^[5, 7]. 我国 7.83% 河流 NO_3^- 质量浓度超标 ($45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 部分河流入海口 NO_3^- 质量浓度严重超标^[5]. 《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 仅针对氨氮 (NH_4^+-N) 和总氮 (TN) 排放标准进行限值, TN 包含 NH_4^+-N 、亚硝酸盐氮 (NO_2^--N) 和硝酸盐氮 (NO_3^--N), 以及部分有机氮 (ON)^[8]. 我国 122 家污水处理厂专项监测结果表明, 进水和出水 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 均值分别为 $27.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.74 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 $\rho(\text{TN})$ 均值分别为 $39.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $16.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[9], TN 去除率远低于 NH_4^+-N 去除率, 出水中 NO_3^- 是重要的 TN 组分. 因此生活污水作为地表水 NO_3^- 重要来源, 其 NO_3^- 质量浓度水平是重要考量因素.

硝酸盐氮和氧同位素 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) 已经广泛用于辨识地表水和地下水系统 NO_3^- 来源^[10-12], 基于不同 NO_3^- 来源的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 存在显著差异. 例如, 生活污水和粪肥中含有大量铵盐, 铵盐挥发造成剩余铵盐氮同位素值 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$) 升高, 发生硝化作用后, 造成产物 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 较高 ($7\text{‰} \sim 20\text{‰}$)^[4, 13]. 化学肥料中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $0\text{‰} \sim 3\text{‰}$ ^[13], 土壤有机氮矿化产生 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $-3\text{‰} \sim 5\text{‰}$ ^[13], 大气降水中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $-10\text{‰} \sim 8\text{‰}$ ^[13]. 因此如果不考虑显著 NO_3^- 反硝化过程影响, 受生活污水和粪肥显著影响的水体其 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 普遍较高^[10, 14]. 随着城市污水管网不断完善, 污水得到妥善处理, 大量 NH_4^+-N 转变为 NO_3^--N . 因此弄清楚污水硝酸盐同位素的受控机制, 明确污水厂出水 NO_3^- 浓度, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 信号, 对准确解析其对河流和地下水 NO_3^- 的贡献有重要意义. 我国地表水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 特征范围分别为 $-23.5\text{‰} \sim 27.0\text{‰}$ 和 $-12.7\text{‰} \sim 83.5\text{‰}$ ^[5], 生活污水处理厂出水作为地表水重要 NO_3^- 来源, 其 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成如表 1 所示.

表 1 国内外污水处理厂出水 NO_3^- 浓度及 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成特征¹⁾

Table 1 Effluent nitrate concentrations and nitrogen and oxygen isotope composition characteristics in domestic and foreign WWTP

地点	处理工艺	$\rho(\text{NO}_3^-)$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ / ‰	$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ / ‰	文献
安徽淮北矿区	氧化沟	/	11.5 ± 1.2	5.6 ± 1.4	[15]
长江三峡水库库尾地区	A ² O/氧化沟	45 ~ 54	$11.2 \sim 21.7$	$0.6 \sim 6.4$	[16]
巢湖地区	氧化沟	26.9 ~ 46.1	$12.7 \sim 15.7$	$4.6 \sim 9.3$	[17]
日本东京	A ² O	/	8.1	-4.5	[18, 19]
中国香港	Uk	0 ~ 55.2	$10.6 \sim 14.8$	$-2.1 \sim 8.6$	[20]
美国新墨西哥州	Uk	/	$7.4 \sim 11.6$	$-10 \sim -4$	[21]
韩国	Uk	/	$10.6 \sim 16.6$	$-4.9 \sim -0.4$	[22]
西班牙	Uk	0 ~ 57	17.6	6.5	[23]
美国	Uk	/	$4.7 \sim 17.7$	$-2.2 \sim 4.4$	[24]
韩国	Uk	/	$5.5 \sim 23.6$	/	[25]
北京	A ² O	43.2 ± 27.9	14.3 ± 1.9	6.7 ± 2.5	[26]
美国	Uk	/	8.6 ± 1.7	0.8 ± 1.4	[27]

1) Uk 表示未知, / 表示未检测

国内外针对污水处理工艺影响 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成的研究不多. 前人对日本东京地区污水厂研究结果表明, 从污水厂进水, 经厌氧-缺氧-好氧处理后, 铵盐的氮同位素 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$) 在好氧阶段显著增加^[18], 但 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 在厌氧和缺氧阶段降低, 在好氧阶段又增加, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值在缺氧阶段逐渐增

加, 在好氧阶段显著降低^[18]. 对北京某污水处理厂的研究表明, 进水 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 均值为 $31.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 均值降为 $2.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 但 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 均值由 $1.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $9.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[26]. 进水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成范围较大, 分别为 $2.7\text{‰} \sim 23.5\text{‰}$ 和 $3.3\text{‰} \sim 14.0\text{‰}$, 出水

$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成相对稳定, 均值分别为 14.3‰ 和 6.7‰^[26]. 污水处理厂处理工艺多样, 对 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成的影响比较复杂, 一次采样工作很难揭示其动态影响. 同时生活污水水质复杂, 不同时段来水成分有所差异. 针对这些问题, 在前人研究基础上, 选择目前较多污水处理厂采用的厌氧-缺氧-好氧工艺 (anaerobic-anoxic-oxic, A²O), 增加采样频次, 通过长时间周期内多次采样, 试图说明污水厂处理工艺对出水 NO_3^- 浓度以及 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成的影响, 最后给出一个污水处理厂出水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成特征, 以期在接下来的地表水 NO_3^- 来源辨识工作, 借助这一组成特征, 量化生活污水对地表水 NO_3^- 的贡献比例.

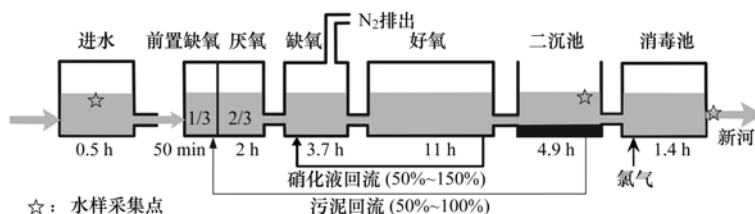
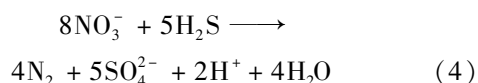
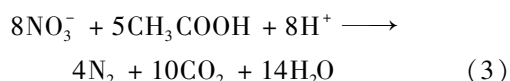
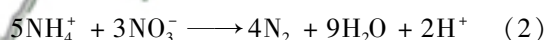
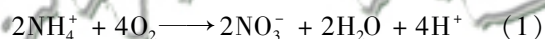


图1 焦作市污水处理厂处理工艺流程和水样布点情况

Fig. 1 Schematic map of waste water treatment and the water sample sites in the Jiaozuo WWTP

污水处理厂对含氮化合物的去除工艺主要有: 好氧硝化作用、厌氧氨氧化作用、厌氧异养反硝化作用和厌氧自养反硝化作用^[22,28,29]. 反应方程式如式(1)~(4)所示:



污水处理厂进水含氮化合物以 NH_4^+-N 为主^[26], 一部分氨氮经厌氧池和缺氧池后进入好氧池 (图1), 经过好氧硝化作用 [公式(1)], 转变为 NO_3^--N . 因此在二沉池出水处应该检测到高浓度的 NO_3^--N , 一部分 NO_3^--N 重新回流到缺氧池, 发生异养反硝化和自养反硝化, 转变为 N_2 排入大气中 (图1).

1.2 样品收集与处理

2021 年 12 月收集污水处理厂进水口、二沉池出水口和总出水口水样 (图1), 每隔 8 h 在 3 个地点分别采集水体样品, 连续采集 3 d. 样品采集后, 现场测定水体温度、pH、电导率 (EC) 和溶解氧浓度 (DO), 分别用便携式 pH 计、EC 仪和 DO 仪测定 (上海三信仪表厂, 型号分别为 SX811, SX813 和 SX816), 测试精度分别优于 0.1, 0.1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和

1 材料与方法

1.1 污水处理厂脱氮工艺

焦作污水处理厂污水来自于城区居民生活污水, 服务人口 65 万人, 污水处理能力为 10 万 $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$. 该污水处理厂采用 A²O 工艺 (图1), 去除生活污水中有机物以及含氮化合物. 污水在厌氧池停留时间约为 2 h, 在缺氧池停留时间约 3.7 h, 在好氧池停留时间约为 11 h, 经过处理后的生活污水进入二次沉淀池, 清水经消毒后达标排放 (图1). 一部分污泥重新回流到厌氧池用于降解有机物, 一部分好氧池硝化液重新回流到缺氧池, 去除有机物和含氮化合物 (图1).

0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 水样经 0.22 μm 孔径聚醚砜滤膜 (PES, 天津市津腾实验设备有限公司) 过滤后, 分别置于 50 mL 聚丙烯塑料离心管 (PP, Thermo Scientific) 和 10 mL 棕色玻璃瓶, 分别用于测定 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成.

1.3 样品测试及分析

NH_4^+ 浓度采用纳氏试剂比色法测定^[30], NO_3^- 浓度采用离子色谱法测定^[31], 最低检出浓度均为 0.05 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成采用镀铜镉粒还原 + 叠氮化钠化学转化法 + 同位素质谱仪方法测定^[32], 首先确保待测液体 NO_3^- 量浓度控制在 20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 取 5 mL 待测液体置于 7 mL 圆底离心管内, 加入约 0.6 g 左右的镀铜镉粒 (0.3 ~ 0.8 mm, 北京朋利驰科技有限公司), 振荡反应 10 h. 吸取 4 mL 上清液置于 12 mL 玻璃顶空瓶内 (Labco Limited, Lampeter, UK), 用高纯氮气吹扫后, 加入 1 mL 叠氮化钠和乙酸混合溶液, 振荡反应 4 h, 加入 1 mL 氢氧化钠溶液 (6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 终止反应. 产生的 N_2O 气体经痕量气体预浓缩装置 (Precon, Thermo Scientific, USA) 导入多用途气体制备装置 (Gasbench II, Thermo Scientific, USA), 由氮气携带进入稳定同位素质谱仪 (MAT253, Thermo Scientific, USA), 测定 N_2O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 组成. 采用国际标准 USGS 34 ($\delta^{15}\text{N} = -1.8\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -27.9\text{‰}$), USGS 32 ($\delta^{15}\text{N} = 180\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} =$

25.7‰), IAEA-NO₃ ($\delta^{15}\text{N} = 4.7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 25.6\text{‰}$)和室内 KNO₃ 标准(CAS 7757-79-1, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)校准试验样品, 测试精度分别优于 0.3‰和 0.5‰. NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 浓度测定以及 $\delta^{15}\text{N}$ -NO₃⁻ 和 $\delta^{18}\text{O}$ -NO₃⁻ 组成测定均在河南理工大学生物遗迹与成矿过程省级重点实验室完成.

1.4 统计与分析

数据统计和分析利用软件 OriginPro 2021 (Northampton, Massachusetts, USA)完成, 其中不同采样点测试指标之间的对比分析借助 OriginPro 2021 软件中单因素方差分析(ANOVA)和 *t* 检验功能完成.

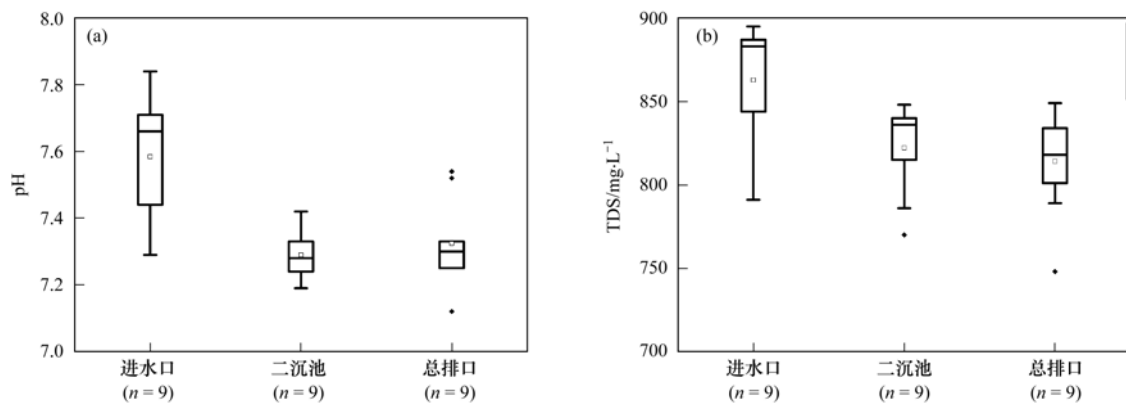


图2 焦作污水处理厂不同采样点水体 pH 和 TDS 变化情况

Fig. 2 Variations in pH and TDS values of water sampled at three different sites in the Jiaozuo WWTP

2.2 NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 浓度

污水厂进水、二沉池出水 和 总排口出水 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 均值分别为 (22.86 ± 2.16) 、 (3.78 ± 1.98) 和 $(2.70 \pm 1.98) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [图 3(a)]. 污水厂进水 NH₄⁺ 浓度与二沉池出水 和 总排口出水 NH₄⁺ 浓度存在显著差异 ($P < 0.05$), 但后者之间差异不显著 ($P > 0.05$) [图 3(a)]. 污水厂进水 NO₃⁻ 质量浓度不符合正态分布 ($P < 0.05$), $\rho(\text{NO}_3^-)$ 中间值为 $0.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 二沉池出水 以及 总排口出水 NO₃⁻ 质量浓度符合正态分布 ($P > 0.05$), $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值分别为 (33.48 ± 3.10) 和 $(37.20 \pm 4.34) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [图 3(b)]. 污水厂进水 NO₃⁻ 浓度与二沉池出水 和 总排口出水 NO₃⁻ 浓度存在显著差异 ($P < 0.05$), 同时后者之间也存在显著差异 ($P < 0.05$) [图 3(b)].

2.3 $\delta^{15}\text{N}$ -NO₃⁻ 和 $\delta^{18}\text{O}$ -NO₃⁻ 组成

污水厂进水 $\delta^{15}\text{N}$ -NO₃⁻ 和 总排口出水 $\delta^{15}\text{N}$ -NO₃⁻ 符合正态分布 ($P > 0.05$), 均值分别为 $(17.1 \pm 10.7)\text{‰}$ 和 $(12.6 \pm 1.9)\text{‰}$ [图 3(c)]. 二沉池出水 $\delta^{15}\text{N}$ -NO₃⁻ 不符合正态分布 ($P < 0.05$), 中间值为 11.9‰ , 三者之间不存在显著差异 ($P > 0.05$) [图 3

2 结果与分析

2.1 pH 和 TDS

污水厂进水、二沉池出水 以及 总排口出水 pH 均值分别为 (7.6 ± 0.2) 、 (7.3 ± 0.1) 和 (7.3 ± 0.1) [图 2(a)]. 污水厂进水 pH 与二沉池出水 和 总排口出水 pH 存在显著差异 ($P < 0.05$), 二沉池出水 和 总排口出水 pH 不存在显著差异 ($P > 0.05$) [图 2(a)]. TDS 均值分别为 (862 ± 36) 、 (822 ± 28) 和 $(814 \pm 32) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [图 2(b)]. 污水厂进水 TDS 与二沉池出水 和 总排口出水 TDS 存在显著差异 ($P < 0.05$) [图 2(b)], 二沉池出水 TDS 与总排口出水 TDS 不存在显著差异 ($P > 0.05$) [图 2(b)].

(c)]. 污水厂进水 $\delta^{18}\text{O}$ -NO₃⁻ 和 总排口出水 $\delta^{18}\text{O}$ -NO₃⁻ 符合正态分布 ($P > 0.05$), 均值分别为 $(19.2 \pm 2.2)\text{‰}$ 和 $(5.7 \pm 0.8)\text{‰}$ [图 3(d)]. 二沉池出水 $\delta^{18}\text{O}$ -NO₃⁻ 不符合正态分布 ($P < 0.05$), 中间值为 6.4‰ , 污水厂进水 $\delta^{18}\text{O}$ -NO₃⁻ 与二沉池出水 和 总排口出水 $\delta^{18}\text{O}$ -NO₃⁻ 存在显著差异 ($P < 0.05$), 但后者之间不存在显著差异 ($P > 0.05$) [图 3(d)].

3 讨论

3.1 污水处理厂铵盐硝化过程和硝酸盐反硝化过程

焦作污水处理厂 12 月进水 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 范围为 $18.18 \sim 25.92 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 接近北京地区污水处理厂 12 月进水 $\rho(\text{NH}_4^+)$ ($26.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) [26]. 二沉池出水 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 范围为 $1.26 \sim 6.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总排口出水 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 范围为 $0.54 \sim 5.58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与北京地区污水处理厂 12 月出水 $\rho(\text{NH}_4^+)$ ($1.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 接近 [26]. 焦作污水处理厂进水 NH₄⁺ 去除率在 88% 左右, 总排口出水 NH₄⁺ 浓度基本符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 一级 A 标准 ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

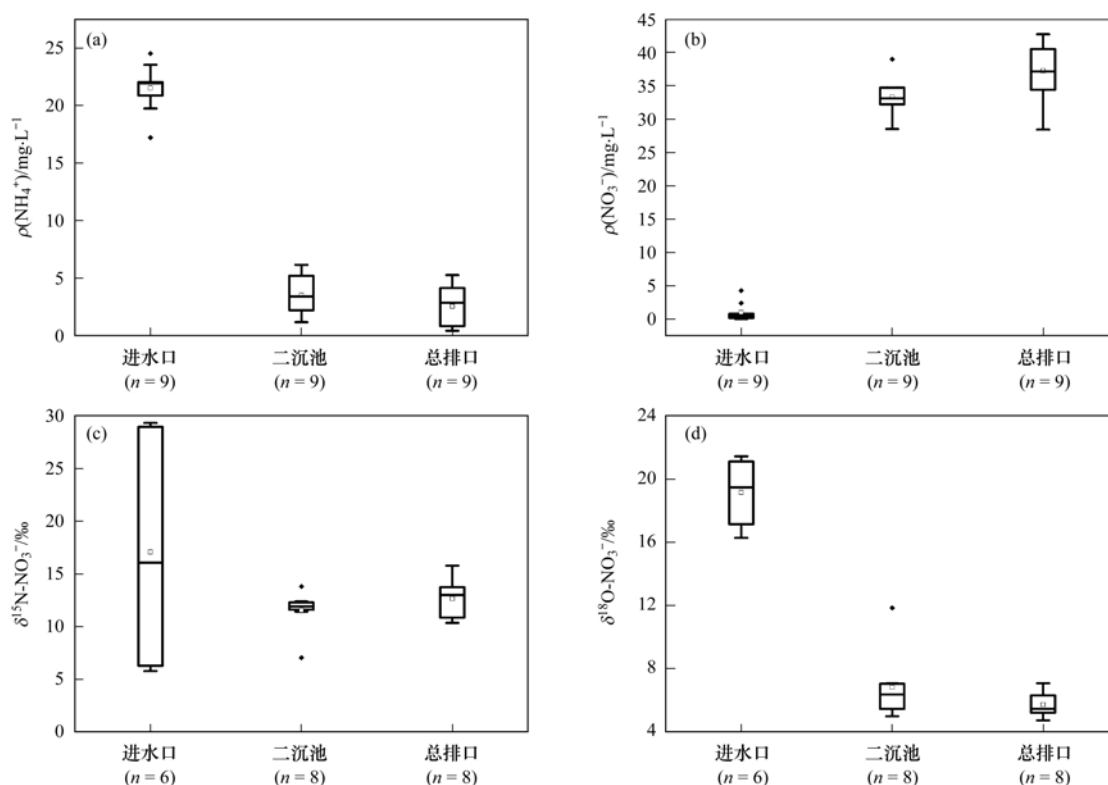


图3 焦作污水处理厂不同采样点水体 NH_4^+ 浓度和 NO_3^- 浓度以及 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成变化情况

Fig. 3 Variations in NH_4^+ concentrations, NO_3^- concentrations, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ratios of water sampled at three different sites in the Jiaozuo WWTP

污水厂进水 NH_4^+ 经过 A^2O 处理工艺后,发生硝化作用,大部分 NH_4^+ 转变为 NO_3^- . 二沉池出水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 范围为 $28.52 \sim 39.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总排口出水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 范围为 $28.52 \sim 42.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于北京地区污水厂 12 月出水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ ($96.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[26], 与该污水处理厂全年出水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值 ($42.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 相当^[26]. 进水 NH_4^+ 在好氧池发生硝化作用[公式(1)], 产生 H^+ , 导致水体 pH 降低[图 2 (a)]. NH_4^+ 如果全部转化为 NO_3^- , 则产生的 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值应该在 $78.74 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 但实际二沉池出水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值仅为 $33.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 这与好氧池硝化液回流至缺氧池进行反硝化作用有关[公式(2)~(4), 图 1], 部分 NO_3^- 经过反硝化作用降解为 N_2 进入大气.

由图 4 可以看出, 污水处理厂二沉池出水以及总排口出水水体经历硝酸盐反硝化过程, 随着 NO_3^- 质量浓度降低, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成逐渐增加. 污水处理厂进水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成与之存在较大差异, 说明没有经过处理的生活污水硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成更为复杂.

总排口出水 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度与二沉池出水 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度均值比较发现, $\rho(\text{NH}_4^+)$ 均值降

低 $1.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 但 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值增加 $3.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 这说明后续消毒工序加入的氧化剂将部分 NH_4^+ 氧化为 NO_3^- .

3.2 污水处理厂 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分馏及影响因素

3.2.1 污水处理厂硝化过程与氮同位素分馏

污水处理厂作为氨硝化过程以及硝酸盐反硝化过程的典型场所, 其分馏机制是影响污水厂出水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成的重要因素. 硝化过程氨氧化为亚硝酸盐阶段氮同位素富集系数范围为 $14\text{‰} \sim 38\text{‰}$ ^[33]; 亚硝酸盐转为硝酸盐阶段氮同位素富集系数范围为 $-20\text{‰} \sim -9\text{‰}$ ^[33], 氧同位素富集系数范围为 $-8\text{‰} \sim -1\text{‰}$ ^[34]. 如硝化过程氨全部转化为硝酸盐, 则氮同位素分馏程度很小, 氧同位素值与参与氧化的水氧同位素值和空气氧同位素值及其比例有关^[34]. 本研究未测试污水厂进水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$, 前人研究表明, 从进水到好氧池, 污水 NH_4^+ 浓度呈现降低趋势, 但 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 呈现升高趋势^[18], 这说明氨氧化过程优先利用富集 ^{14}N 的铵盐, 该铵盐全部转化为 NO_3^- 则导致产物 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 低于剩余铵盐的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ ^[18]. 本研究中二沉池出水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $7.0\text{‰} \sim 13.8\text{‰}$, 中间值为 11.9‰ , 二沉池出水中仍检测到 NH_4^+ 浓度, 因此笔者推测污水

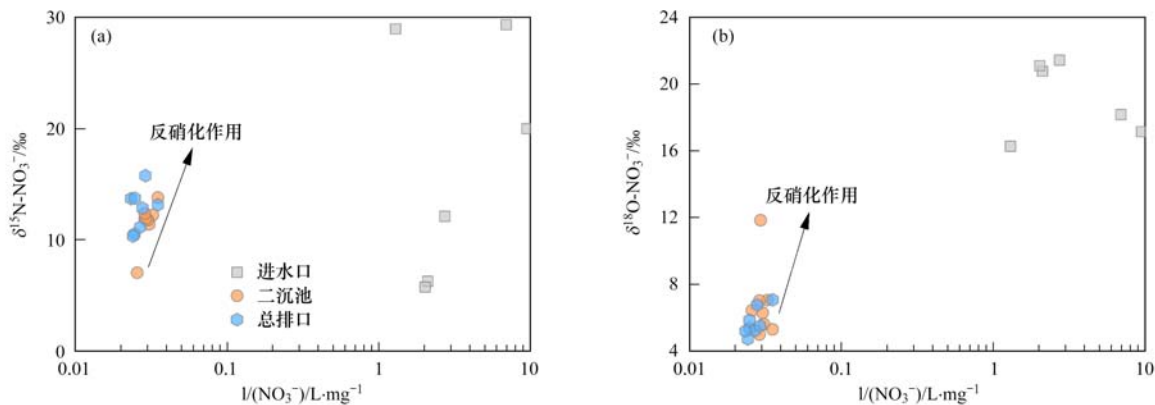


图4 污水处理厂不同采样点水体 NO_3^- -N浓度与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, NO_3^- -N浓度与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 关系

Fig. 4 Relations among NO_3^- -N concentrations, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ratios of waste water samples at different sites in the WWTP

厂进水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 均值应该高于 11.9‰,同时二沉池出水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 均值应该更高,比如前人研究好氧池中出水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 高于 20‰^[18],并且总排口出水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 也较高(15‰左右)^[18].虽然经过 A^2O 处理后,废水中 NH_4^+ 浓度已经显著降低,但其 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 较高.故如果剩余 NH_4^+ 继续氧化,则产生的 NO_3^- 具有较高的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$.这一点在本研究中二沉池出水至总排口出水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 变化可以验证,因为随着 NH_4^+ 浓度的持续降低, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 呈现略微升高的趋势[图3(c)].

3.2.2 污水处理厂硝化过程与氧同位素分馏

好氧阶段由 NH_4^+ 氧化而成的 NO_3^- 具有较低的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成.本研究二沉池出水 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围为 5.0‰~11.8‰,中间值为 6.4‰,显著低于进水口 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成(均值为 19.2‰)[图3(d)].前述提及进水口 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 较高,可能与污水在运输过程中发生反硝化过程有关.进水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值仅为 1.24 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,二沉池出水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值为 33.48 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,进水硝酸盐浓度占比仅 4%左右.即使进水硝酸盐能够保持到好氧池,对好氧池硝酸盐 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成的影响只有 0.8‰的贡献.好氧池中硝化作用产生的硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成主要受硝化过程中中间产物亚硝酸盐与水氧之间同位素平衡分馏,水和空气氧参与比例及氧同位素分馏控制^[22].

如果按照水和空气氧气 2:1 比例进行计算的话,研究区污水厂进水 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 在 -8‰左右(未发表数据),空气氧气的 $\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ 为 23.5‰左右^[35],不考虑分馏,则产物硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 约为 2.7‰.本研究二沉池出水 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 在 6.4‰,高于理论值 2.7‰.这与前人研究结果相反^[22],前人研究结果表明污水厂出水 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 实测值要低于计算值,原因

与前述提及的亚硝酸盐与水氧之间的同位素平衡分馏以及亚硝酸盐到硝酸盐过程中水氧参与反应有关.最终产物硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 可以由方程式(5)计算得出^[22,36]:

$$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- = \left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3}x_{\text{A0}} \right] \delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{3} \left[(\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2 + {}^{18}\varepsilon_{\text{k},\text{O}_2}) - {}^{18}\varepsilon_{\text{k},\text{H}_2\text{O},1} \right] \times (1 - x_{\text{A0}}) - {}^{18}\varepsilon_{\text{k},\text{H}_2\text{O},2} + \frac{2}{3} {}^{18}\varepsilon_{\text{eq}}x_{\text{A0}} \quad (5)$$

式中, x_{A0} 表示与水氧进行氧平衡交换的亚硝酸盐的比例,文献[37]报道该值为 0.74. ${}^{18}\varepsilon_{\text{k},\text{O}_2}$ 与 ${}^{18}\varepsilon_{\text{k},\text{H}_2\text{O},1}$ 之和为 7.5‰^[37], ${}^{18}\varepsilon_{\text{k},\text{H}_2\text{O},2}$ 为 22.5‰^[37], ${}^{18}\varepsilon_{\text{eq}}$ 为 13‰^[37].根据上述参数,计算得出硝化过程产生硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 约为 -7.6‰左右,显然该计算值远低于实测二沉池出水硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$.对计算值与实测值进行独立性 t 检验,结果表明在 0.05 水平下,总体均值与检验均值存在显著性差异.

3.2.3 污水处理厂反硝化过程与氧同位素分馏

铵盐硝化过程产生的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 在不考虑氧同位素分馏时理论值为 2.7‰,如果考虑氧同位素分馏时理论值为 -7.6‰左右,与实际二沉池出水 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值(6.4‰)存在差异,二沉池出水 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值升高可能是反硝化作用导致.根据前述内容,好氧池产生的硝化液回流至缺氧池,进行反硝化作用,结果会降低硝酸盐浓度,而剩余硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 会升高.硝酸盐反硝化作用造成的分馏符合瑞利分馏模型,如公式(6)所示^[22]:

$$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-(n) = \delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-(0) + \varepsilon \ln f \quad (6)$$

式中, n 表示剩余硝酸盐,0表示初始硝酸盐, ε 表示富集系数, f 表示剩余硝酸盐的比例.前人对污水

处理厂反硝化过程研究表明, ε 范围为 $-0.4\text{‰} \sim -5.1\text{‰}$, 均值为 -2.9‰ ^[22], 该值远低于自然界中已经报道的富集系数范围^[22,38], 如 Kobayashi 等^[29] 总结硝酸盐到亚硝酸盐过程氧同位素富集系数范围为 $-25\text{‰} \sim -15\text{‰}$, 亚硝酸盐到氮气过程氧同位素富集系数范围为 $-6\text{‰} \sim -2\text{‰}$. 污水厂硝酸盐反硝化时间长度可能是影响氧同位素富集系数的重要因素^[22].

本研究污水厂进水 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 均值为 $22.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 二沉池出水 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 均值为 $3.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 占比为 17%. 假定 83% 的进水 NH_4^+ 全部转变为 NO_3^- , 则好氧池内 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值为 $65.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 实际二沉池出水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值 $33.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 NO_3^- 去除效率为 51%. 结合公式(6), 选择氧同位素富集系数为 -2.9‰ , 可以计算得出硝化过程产生的理论 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值(-7.6‰) 在经历反硝化过程后, 剩余硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值应为 -5.2‰ 左右. 但如果选择自然界反硝化过程氧同位素富集系数 -19‰ 左右, 则剩余硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值为 6.2‰ 左右, 与二沉池出水 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值(6.4‰) 接近. 由此可见, 污水厂反硝化过程氧同位素富集系数对剩余硝酸盐 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值影响较大. 由表 1 可以看出, 国内外其他地区污水处理厂出水硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $-10\text{‰} \sim 9.3\text{‰}$, 本研究结果与北京污水处理厂出水硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围比较接近, 说明污水厂处理工艺对硝酸盐 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的影响机制比较复杂. 由于厌氧氨氧化过程[公式(2)]也会降低硝酸盐浓度, 但氧同位素富集系数仍不清楚^[29].

3.3 污水处理厂出水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成

由图 4 可以看出, 污水处理厂进水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成与二沉池出水和总排口出水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成存在较大差异. 借助 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成辨识生活污水对自然水体硝酸盐贡献时, 需要明确生活污水是否经过污水处理厂处理, 因为没有经过处理的生活污水硝酸盐可能具有更高 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成, 但经过处理的生活污水中硝酸盐 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成降低. 根据本研究结果, 污水处理厂排出的生活污水硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成分别为 $12.6\text{‰} \pm 1.9\text{‰}$ 和 $5.7\text{‰} \pm 0.8\text{‰}$, 可以用贝叶斯同位素混合模型, 计算经过处理后的生活污水对地表水或地下水硝酸盐的贡献比例.

4 结论

(1) 污水处理厂进水具有较高的氨氮含量和较低的确态氮含量, 出水氨氮含量降低显著, 确态氮含

量升高.

(2) 污水处理厂好氧阶段硝化作用将氨氮转化为确态氮, 引起确态氮氧同位素值降低, 厌氧和缺氧阶段发生反硝化过程, 引起确态氮氧同位素值升高.

(3) 污水处理厂二沉池后面的处理工序对出水硝酸盐浓度和同位素组成影响不大. 污水处理厂出水硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成分别为 $12.6\text{‰} \pm 1.9\text{‰}$ 和 $5.7\text{‰} \pm 0.8\text{‰}$, 可以用在贝叶斯同位素混合模型中, 计算经过处理后的生活污水对地表水或地下水硝酸盐的贡献比例.

参考文献:

- [1] 《净水技术》编辑部. 2020 年建设统计数据(污排水部分)发布[J]. 净水技术, 2021, 40(12): 126.
- [2] 水利部水文司. 2020 年度《中国河流泥沙公报》发布[J]. 水资源开发与管理, 2021, (9): 2.
- [3] 赵然, 韩志伟, 田永著, 等. 岩溶流域地表水和地下水硝酸盐来源定量识别[J]. 中国环境科学, 2020, 40(4): 1706-1714.
- [4] Zhao R, Han Z W, Tian Y Z, et al. Quantitative identification of nitrate source of surface water and groundwater in karst basin[J]. China Environmental Science, 2020, 40(4): 1706-1714.
- [5] 张东, 杨伟, 赵建立. 氮同位素控制下黄河及其主要支流硝酸盐来源分析[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(6): 622-627.
- [6] Zhang D, Yang W, Zhao J L. Tracing nitrate sources of the Yellow River and its tributaries with nitrogen isotope[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2012, 28(6): 622-627.
- [7] 张鑫, 张妍, 毕直磊, 等. 中国地表水硝酸盐分布及其来源分析[J]. 环境科学, 2020, 41(4): 1594-1606.
- [8] Zhang X, Zhang Y, Bi Z L, et al. Distribution and source analysis of nitrate in surface waters of China[J]. Environmental Science, 2020, 41(4): 1594-1606.
- [9] 赵晨辰, 张世彦, 毛献忠. 深圳湾流域 TN 和 TP 入海年通量变化规律研究[J]. 环境科学, 2014, 35(11): 4111-4117.
- [10] Zhao C C, Zhang S Y, Mao X Z. Variations of annual load of TN and TP in the deep bay watershed, Shenzhen[J]. Environmental Science, 2014, 35(11): 4111-4117.
- [11] Hord N G. Dietary nitrates, nitrites, and cardiovascular disease[J]. Current Atherosclerosis Reports, 2011, 13(6): 484-492.
- [12] 刘倩. 连续流动分析法同时测定污水中总氮、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮[J]. 工业水处理, 2009, 29(8): 72-74.
- [13] Liu Q. Simultaneous determination of the total nitrogen, ammonium-nitrogen, nitrite-nitrogen, and nitrate-nitrogen in wastewater by continuous fluxion analysis[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(8): 72-74.
- [14] 赵银慧, 李莉娜, 景立新, 等. 污水处理厂氮排放特征[J]. 中国环境监测, 2015, 31(4): 58-61.
- [15] Zhao Y H, Li L N, Jing L X, et al. Study on the characteristic of the sewage plant emitting ammonia nitrogen[J]. Environmental Monitoring in China, 2015, 31(4): 58-61.
- [16] 傅雪梅, 孙源媛, 苏婧, 等. 基于水化学和氮氧双同位素的地下水硝酸盐源解析[J]. 中国环境科学, 2019, 39(9): 3951-3958.
- [17] Fu X M, Sun Y Y, Su J, et al. Source of nitrate in groundwater based on hydrochemical and dual stable isotopes[J]. China Environmental Science, 2019, 39(9): 3951-3958.
- [18] 任坤, 潘晓东, 梁嘉鹏, 等. 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[J]. 环境科学, 2021, **42**(5): 2268-2275.
- Ren K, Pan X D, Liang J P, *et al.* Sources and fate of nitrate in groundwater in a typical karst basin: insights from carbon, nitrogen, and oxygen isotopes [J]. Environmental Science, 2021, **42**(5): 2268-2275.
- [12] 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.
- [13] Zhang Y, Shi P, Song J X, *et al.* Application of nitrogen and oxygen isotopes for source and fate identification of nitrate pollution in surface water: a review [J]. Applied Sciences, 2019, **9**(1), doi: 10.3390/app9010018.
- [14] 金赞芳, 胡晶, 吴爱静, 等. 基于多同位素的不同土地利用区域水体硝酸盐源解析[J]. 环境科学, 2021, **42**(4): 1696-1705.
- Jin Z F, Hu J, Wu A J, *et al.* Identify the nitrate sources in different land use areas based on multiple isotopes [J]. Environmental Science, 2021, **42**(4): 1696-1705.
- [15] Chen X, Jiang C L, Zheng L G, *et al.* Identification of nitrate sources and transformations in basin using dual isotopes and hydrochemistry combined with a Bayesian mixing model: application in a typical mining city[J]. Environmental Pollution, 2020, **267**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115651.
- [16] Zhao Y Y, Zheng B H, Jia H F, *et al.* Determination sources of nitrates into the Three Gorges Reservoir using nitrogen and oxygen isotopes[J]. Science of the Total Environment, 2019, **687**: 128-136.
- [17] Yu Q B, Wang F, Li X Y, *et al.* Tracking nitrate sources in the Chaohu Lake, China, using the nitrogen and oxygen isotopic approach[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, **25**(20): 19518-19529.
- [18] Toyoda S, Suzuki Y, Hattori S, *et al.* Isotopomer analysis of production and consumption mechanisms of N_2O and CH_4 in an advanced wastewater treatment system [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(3): 917-922.
- [19] Kotajima S, Koba K, Ikeda D, *et al.* Nitrogen and oxygen isotope signatures of nitrogen compounds during anammox in the laboratory and a wastewater treatment plant [J]. Microbes and Environments, 2020, **35**(4), doi: 10.1264/jsme2.ME20031.
- [20] Archana A, Li L, Shuh-Ji K, *et al.* Variations in nitrate isotope composition of wastewater effluents by treatment type in Hong Kong[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, **111**(1-2): 143-152.
- [21] Sanchez D A, Szykiewicz A, Faiia A M. Determining sources of nitrate in the semi-arid Rio Grande using nitrogen and oxygen isotopes[J]. Applied Geochemistry, 2017, **86**: 59-69.
- [22] Jung H, Kim Y S, Yoo J, *et al.* Seasonal variations in stable nitrate isotopes combined with stable water isotopes in a wastewater treatment plant: implications for nitrogen sources and transformation[J]. Journal of Hydrology, 2021, **599**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2021.126488.
- [23] Carrey R, Ballesté E, Blanch A R, *et al.* Combining multi-isotopic and molecular source tracking methods to identify nitrate pollution sources in surface and groundwater [J]. Water Research, 2021, **188**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116537.
- [24] Anisfeld S C, Barnes R T, Altabet M A, *et al.* Isotopic apportionment of atmospheric and sewage nitrogen sources in two connecticut rivers [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(18): 6363-6369.
- [25] Lee J, Park T, Kim M S, *et al.* Stable isotope on the evaluation of water quality in the presence of WWTPs in rivers [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(18): 18175-18182.
- [26] Xian C F, Ouyang Z Y, Li Y M, *et al.* Variation in nitrate isotopic signatures in sewage for source apportionment with urbanization: a case study in Beijing, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(22): 22871-22881.
- [27] Lin J J, Böhlke J K, Huang S, *et al.* Seasonality of nitrate sources and isotopic composition in the Upper Illinois River[J]. Journal of Hydrology, 2019, **568**: 849-861.
- [28] Van De Graaf A A, Mulder A, De Bruijn P, *et al.* Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1995, **61**(4): 1246-1251.
- [29] Kobayashi K, Makabe A, Yano M, *et al.* Dual nitrogen and oxygen isotope fractionation during anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria[J]. The ISME Journal, 2019, **13**(10): 2426-2436.
- [30] 詹晓燕, 刘臣辉, 范海燕, 等. 水体中氨氮测定方法的比较——纳氏试剂光度法、靛酚蓝比色法[J]. 环境科学与管理, 2010, **35**(11): 132-134, 131.
- Zhan X Y, Liu C H, Fan H Y, *et al.* Comparison between two N-ammoniacal measurements in water——Napierian reagent colorimetric method and Indophenol-blue colorimetric method [J]. Environmental Science and Management, 2010, **35**(11): 132-134, 131.
- [31] 刘松韬, 张东, 李玉红, 等. 伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1184-1196.
- Liu S T, Zhang D, Li Y H, *et al.* Water sources and factors controlling hydro-chemical compositions in the Yiluo River basin [J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1184-1196.
- [32] 张雯淇, 章炎麟. 大气硝酸盐中氮同位素异常研究进展[J]. 科学通报, 2019, **64**(7): 649-662.
- Zhang W Q, Zhang Y L. Oxygen isotope anomaly ($\Delta^{17}O$) in atmospheric nitrate: a review [J]. Chinese Science Bulletin, 2019, **64**(7): 649-662.
- [33] Casciotti K L, Sigman D M, Ward B B. Linking diversity and stable isotope fractionation in ammonia-oxidizing bacteria [J]. Geomicrobiology Journal, 2003, **20**(4): 335-353.
- [34] Casciotti K L, McIlvin M, Buchwald C. Oxygen isotopic exchange and fractionation during bacterial ammonia oxidation [J]. Limnology and Oceanography, 2010, **55**(2): 753-762.
- [35] Keeling R F. The atmospheric oxygen cycle: the oxygen isotopes of atmospheric CO_2 and O_2 and the O_2/N_2 ratio[J]. Reviews of Geophysics, 1995, **33**(S2): 1253-1262.
- [36] Buchwald C, Santoro A E, McIlvin M R, *et al.* Oxygen isotopic composition of nitrate and nitrite produced by nitrifying cocultures and natural marine assemblages [J]. Limnology and Oceanography, 2012, **57**(5): 1361-1375.
- [37] Boshers D S, Granger J, Tobias C R, *et al.* Constraining the oxygen isotopic composition of nitrate produced by nitrification [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(3): 1206-1216.
- [38] Böttcher J, Strebel O, Voerkelius S, *et al.* Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer [J]. Journal of Hydrology, 1990, **114**(3-4): 413-424.

CONTENTS

Research Status and Trend Analysis of Environmental and Health Risk and Control of Persistent, Mobile, and Toxic Chemicals	ZHANG Shao-xuan, CHEN An-na, CHEN Cheng-kang, <i>et al.</i> (3017)
Assessment of the Multidimensional Performances of Food Waste Utilization Technologies in China	YANG Guang, SHI Bo-fen, ZHOU Chuan-bin (3024)
Spatial Network of Urban Heat Environment in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration Based on MSPA and Circuit Theory	QIAO Zhi, CHEN Jia-yue, WANG Nan, <i>et al.</i> (3034)
Relationship Between Urban Spatial Pattern and Thermal Environment Response in Summer: A Case Study of Hefei City	CHEN Yuan-yuan, YAO Xia-mei, OU Chun, <i>et al.</i> (3043)
Assessment of Emission Reduction Effect of Major Air Pollution Control Measures on PM _{2.5} Concentrations During 13th Five-Year Period in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (3054)
Effect of Clean Heating on Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During the Heating Period in Baoding	LUO Yu-qian, ZHANG Kai, ZHAO Yu-xi, <i>et al.</i> (3063)
Transport Influence and Potential Sources of PM _{2.5} Pollution for Nanjing	XIE Fang-jian, ZHENG Xin-mei, DOU Tao-tao, <i>et al.</i> (3071)
Impact of Atmospheric Circulation Patterns on Ozone Changes in the Pearl River Delta from 2015 to 2020	WANG Yao, LIU Run, XIN Fan (3080)
Effects of Tropical Cyclones on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i> (3089)
Analysis of Causes and Sources of Summer Ozone Pollution in Rizhao Based on CMAQ and HYSPLIT Models	LIN Xin, TONG Ji-long, WANG Yi-fan, <i>et al.</i> (3098)
Health Benefit Evaluation for PM _{2.5} as Well as O ₃ - _{8h} Pollution Control in Chengdu, China from 2016 to 2020	ZHANG Ying, TIAN Qi-qi, WEI Xiao-yu, <i>et al.</i> (3108)
Impacts of COVID-19 Lockdown on Air Quality in Shenzhen in Spring 2022	LIU Chan-fang, ZHANG Ao-xing, FANG Qing, <i>et al.</i> (3117)
Emission Inventory of Airborne Pollutants from Biomass Combustion in Guizhou Province	WANG Yan-ni, YANG Jing-ting, HUANG Xian-feng, <i>et al.</i> (3130)
Main Chemical Components in Atmospheric Precipitation and Their Sources in Xi'an	ZHOU Dong, HUANG Zhi-pu, LI Si-min, <i>et al.</i> (3142)
Distribution, Respiratory Exposure, and Traceability of Atmospheric Microplastics in Yichang City	LIU Li-ming, WANG Chao, GONG Wen-wen, <i>et al.</i> (3152)
Hydrochemical Evolution in the Yarlung Zangbo River Basin	JIANG Ping, ZHANG Quan-fa, LI Si-yue (3165)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Nitrate in Surface Water of Wuding River Basin	XU Qi-feng, XIA Yun, LI Shu-jian, <i>et al.</i> (3174)
Seasonal Variation Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment of Taipu River	LUO Peng-cheng, TU Yao-jen, SUN Ting-ting, <i>et al.</i> (3184)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Beiyun River Basin in Beijing	JIANG Bao, SUI Shan-shan, SUN Cheng-yi, <i>et al.</i> (3198)
Tracking Riverine Nitrate Sources and Transformations in the Yiluo River Basin by Nitrogen and Oxygen Isotopes	GUO Wen-jing, ZHANG Dong, JIANG Hao, <i>et al.</i> (3206)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Sediments of Lakes in the Lower Reaches of the Huaihe River	WU Yu-sheng, HUANG Tian-yin, ZHANG Jia-gen, <i>et al.</i> (3217)
Characteristics and Driving Mechanisms of Shallow Groundwater Chemistry in Xining City	LIU Chun-yan, YU Kai-ning, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3228)
Groundwater Pollution Risk Assessment in Plain Area of the Yarkant River Basin	YAN Zhi-yun, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i> (3237)
Composition Structure and Influence Factors of Bacterial Communities in the Miyun Reservoir	CHEN Ying, WANG Jia-wen, LIANG En-hang, <i>et al.</i> (3247)
Photo-Degradation Mechanism and Pathway for Tetracycline in Simulated Seawater Under Irradiation of Visible Light	XU Heng-tao, FU Xiao-hang, FENG Wei-hua, <i>et al.</i> (3260)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Ammonia Nitrogen in Water by Nano Zero-valent Iron-modified Biochar	CHEN Wen-jing, SHI Jun-ling, LI Xue-ting, <i>et al.</i> (3270)
Removal Performance and Mechanism of Potassium Permanganate Modified Coconut Shell Biochar for Cd(II) and Ni(II) in Aquatic Environment	ZHANG Feng-zhi, WANG Dun-qiu, CAO Xing-feng, <i>et al.</i> (3278)
Phosphorus Adsorption in Water and Immobilization in Sediments by Lanthanum-modified Water Treatment Sludge Hydrochar	HE Li-wenze, CHEN Yu, SUN Fei, <i>et al.</i> (3288)
Factors Affecting Nitrate Concentrations and Nitrogen and Oxygen Isotope Values of Effluents from Waste Water Treatment Plant	ZHANG Dong, GE Wen-biao, ZHAO Ai-ping, <i>et al.</i> (3301)
Effects of Wastewater Treatment Processes on the Removal Efficiency of Microplastics Based on Meta-analysis	FU Li-song, HOU Lei, WANG Yan-xia, <i>et al.</i> (3309)
Assessment of Critical Loads of Nitrogen Deposition in Natural Ecosystems of China	HUANG Jing-wen, LIU Lei, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (3321)
Impacts of Climate Change and Human Activities on NDVI Change in Eastern Coastal Areas of China	JIN Yan-song, JIN Kai, WANG Fei, <i>et al.</i> (3329)
Ecosystem Carbon Storage in Hangzhou Bay Area Based on InVEST and PLUS Models	DING Xue, WANG Liu-zhu, GUI Feng, <i>et al.</i> (3343)
Soil Stoichiometry Characterization in the Oasis-desert Transition Zone of Linze, Zhangye	SUN Xue, LONG Yong-li, LIU Le, <i>et al.</i> (3353)
Vertical Differences in Grassland Bacterial Community Structure During Non- Growing Season in Eastern Ulansuhai Basin	LI Wen-bao, ZHANG Bo-yao, SHI Yu-jiao, <i>et al.</i> (3364)
Distribution Pattern of Bacterial Community in Soil Profile of <i>Larix principis-rupprechtii</i> Forest in Luya Mountain	MAO Xiao-ya, LIU Jin-xian, JIA Tong, <i>et al.</i> (3376)
Effects of Vegetation Types on Carbon Cycle Functional Genes in Reclaimed Soil from Open Pit Mines in the Loess Plateau	ZHAO Jiao, MA Jing, ZHU Yan-feng, <i>et al.</i> (3386)
Effects of Biochar Application on Soil Bacterial Community Diversity and Winter Wheat Growth in Wheat Fields	YAO Li-ru, LI Wei, ZHU Yuan-zheng, <i>et al.</i> (3396)
Effects of Different Planting Years of <i>Dendrocalamus brandisii</i> on Soil Fungal Community	ZHU Shu-hong, HUI Chao-mao, ZHAO Xiu-ting, <i>et al.</i> (3408)
Effects of Biochar Amendment on N ₂ O Emission and Its Functional Genes in Pepper Growing Soil in Tropical Areas	CHEN Qi-qi, WANG Zi-jun, CHEN Yun-zhong, <i>et al.</i> (3418)
Effects of Mulching and Application of Organic and Chemical Fertilizer on Greenhouse Gas Emission and Water and Nitrogen Use in Summer Maize Farmland	JIANG Hong-li, LEI Qi, ZHANG Biao, <i>et al.</i> (3426)
Effects of Different Types of Plastic Film Mulching on Soil Quality, Root Growth, and Yield	MU Xiao-guo, GAO Hu, LI Mei-hua, <i>et al.</i> (3439)
Pollution Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in a Lead-zinc Smelting City Based on PMF Model	CHEN Ming, WANG Lin-ling, CAO Liu, <i>et al.</i> (3450)
Characterization and Health Risk of Heavy Metals in PM _{2.5} from Road Fugitive Dust in Five Cities of Yunnan Province	HAN Xin-yu, GUO Jin-yuan, SHI Jian-wu, <i>et al.</i> (3463)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Dusts and Surrounding Green Land Soils from Yellow River Custom Tourist Line in Lanzhou	LI Jun, LI Kai-ming, WANG Xiao-huai, <i>et al.</i> (3475)
Source Apportionment and Pollution Assessment of Soil Heavy Metal Pollution Using PMF and RF Model: A Case Study of a Typical Industrial Park in Northwest China	GAO Yue, LÜ Tong, ZHANG Yun-kai, <i>et al.</i> (3488)
Source Analysis of Soil Heavy Metals in Agricultural Land Around the Mining Area Based on APCS-MLR Receptor Model and Geostatistical Method	ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, <i>et al.</i> (3500)
Source Analysis of Heavy Metals in Typical Farmland Soils Based on PCA-APCS-MLR and Geostatistics	WANG Mei-hua (3509)
Characteristics and Risk Evaluation of Heavy Metal Contamination in Paddy Soils in the Three Gorges Reservoir Area	LIU Ya-jun, LI Cai-xia, MEI Nan, <i>et al.</i> (3520)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Heavy Metals in Cultivated Land in Wanjiang Economic Zone	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (3531)
Evaluation and Source Analysis of Soil Heavy Metal Pollution in a Planting Area in Wanquan District, Zhangjiakou City	AN Yong-long, YIN Xiu-lan, LI Wen-juan, <i>et al.</i> (3544)
Heavy Metal Concentration, Source, and Pollution Assessment in Topsoil of Chuzhou City	TANG Jin-lai, ZHAO Kuan, HU Rui-xin, <i>et al.</i> (3562)
Analysis on the Distribution Characteristics and Influence Mechanism of Migration and Transformation of Heavy Metals in Mining Wasteland	WEI Hong-bin, LUO Ming, XIANG Lei, <i>et al.</i> (3573)
Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Mineral Resource Base Based on Soil Parent Materials	WEI Xiao-feng, SUN Zi-jian, CHEN Zi-ran, <i>et al.</i> (3585)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals and Health Risk in Different Vegetables	QI Hao, ZHUANG Jian, ZHUANG Zhong, <i>et al.</i> (3600)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Wheat Grain in the Typical Sewage Irrigated Area of Shandong Province	WANG Fei, FEI Min, HAN Dong-nui, <i>et al.</i> (3609)
Prediction of Cadmium Uptake Factor in Wheat Based on Machine Learning	NIU Shuo, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (3619)