

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

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

2006~2015年北京市不同地区 O ₃ 浓度变化	王占山, 李云婷, 安欣欣, 李倩, 孙乃迪, 王步英, 潘锦秀 (1)
南京北郊黑碳气溶胶的来源解析	肖思略, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)
电镀厂周边大气 PM ₁₀ 中重金属季节性分布特征及生态风险评价	赵珍丽, 赵委托, 黄庭, 程胜高, 余葱葱, 尹伊梦 (18)
广西玉林市大气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 中有机碳和元素碳污染特征分析	黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英, 梁桂云, 张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)
青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征	张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 谢丹丹 (38)
大气环境分区管理: 以广东省为例	杨柳林, 李敏辉, 廖程浩, 曾武涛, 张晖, 张永波 (49)
基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别: 以南京为例	温爽, 王桥, 李云梅, 朱利, 吕恒, 雷少华, 丁萧蕾, 苗松 (57)
基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ ¹⁵ N 和 δ ¹⁸ O 模拟	王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)
程海流域非点源污染负荷估算及其控制对策	陈学凯, 刘晓波, 彭文启, 董飞, 黄智华, 冯顺新, 王若男 (77)
陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价	余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 谢地, 马鹏途 (89)
天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价	张新波, 宋姿, 张丹, 刘楠楠, 李楠, 温海涛 (99)
西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响	王琼, 李乃稳, 李磊, 李龙国, 苟思, 杨凌肖 (109)
北京市地下水有机氯和有机磷农药健康风险评价	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (117)
黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险	姚宏, 卢双, 张旭, 裴晋, 鲁垠涛 (123)
淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征	周健, 李春辉, 张志永, 胡红青, 万成炎, 胡莲, 潘晓洁 (130)
磷酸盐对铁锰复合氧化膜去除地表水中氨氮的影响	卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)
K ₂ S ₂ O ₈ 强化 g-C ₃ N ₄ 薄膜电极光电催化降解 Cu(CN) ₂ ⁻ 并同步回收 Cu	党聪哲, 李一兵, 王彦斌, 赵旭 (145)
以 HKUST-1 为模板制备铜氧化物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B	蒲嘉懿, 万金泉, 王艳, 马邕文, 武书彬 (152)
氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能	马亚红, 黄婉婷, 刁开盛, 李鹏飞, 谭学才, 董慧岭, 覃方夸, 雷福厚, 刘绍刚 (161)
铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除	曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 尹灿, 曹瑞华, 王艳菊, 李冬, 张杰 (170)
水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态	马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 雷梅, 郭华明, 翁莉萍, 李永涛 (179)
阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响	任爽, 孟昭福, 王腾, 张洋, 田凯, 刘伟, 闫东旭 (187)
典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征	赵雪, 张子峰, 祝富杰, 李一凡, 马万里 (195)
水力停留时间对活性炭生物转盘处理污水的影响	许雯佳, 成小英 (202)
环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性	戴琦, 刘锐, 舒小铭, 张永明, 陈吕军 (212)
AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟	曹特特, 王林, 李咏梅 (219)
磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复	顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 张程锦 (227)
碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响	李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (232)
容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响	吕亮, 尤雯, 韦佳敏, 吴鹏, 沈耀良 (239)
DNBF-O ₃ -GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物	钟丽燕, 郝瑞霞, 王卫东, 万京京, 朱晓霞 (247)
交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响	孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (256)
纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响	周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 黄慧敏, 沈耀良, 周建民 (263)
高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用	韩芸, 曹玉芹, 卓杨, 王晓飞, 韩雅婷, 彭党聪 (269)
浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析	刘甜甜, 崔崇威, 赫俊国, 唐建 (276)
去除城市生活污泥中有机络合态金属强化其厌氧生物制气	卢怡清, 许颖, 董滨, 戴晓虎 (284)
污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价	王丰, 李润东, 李彦龙, 赵云斌, 杨天华 (292)
初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH ₄ 和 N ₂ O 通量日变化特征	杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 全川 (300)
3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响	武岩, 红梅, 林立龙, 刘梅, 刘宇杰 (310)
有机氮替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N ₂ O 排放的影响	侯苗苗, 吕凤莲, 张弘毅, 周应田, 路国艳, Ayaz Muhammad, 黎青慧, 杨学云, 张树兰 (321)
拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应: ¹³ C-CO ₂ 脉冲标记	陈珊, 祝贞科, 袁红朝, 王久荣, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (331)
陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征	兰志龙, 赵英, 张建国, 李会杰, 司炳成, 焦瑞, Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339)
不同地表条件下生物炭对土壤氮挥发的影响	邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窈君, 王向前, 刘扬 (348)
秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响	徐国鑫, 王子芳, 高明, 田冬, 黄容, 刘江, 黎嘉成 (355)
县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估	李锦芬, 瞿明凯, 刘刚, 黄标 (363)
基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测	曾菁菁, 沈春竹, 周生路, 陆春峰, 金志丰, 朱雁 (371)
沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析	李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)
磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤	赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)
控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响	封文利, 郭朝晖, 史磊, 肖细元, 韩晓晴, 冉洪珍, 薛清华 (399)
典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异	李欣阳, 龙坚, 王树兵, 陈齐, 董霞, 蒋凯, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (406)
松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征	张曼胤, 李梦洁, 崔丽娟, 王贺年, 郭子良, 徐卫刚, 魏圆云, 杨思, 肖红叶 (415)
硝酸盐对土壤反硝化活性及厌氧降解的影响	代军帅, 左小虎, 王明霞, 姚炎红, 周志峰 (422)
长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响	王伟华, 刘毅, 唐海明, 孙志龙, 李宝珍, 葛体达, 吴金水 (430)
海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫酸化菌群落分析方法的比较	张玉, 米铁柱, 甄毓, 陈烨, 付璐璐, 王勋功 (438)
鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化及生物因子的关系	袁丽娟, 廖旦根, 张莉, 张大文, 罗林广, 刘聚涛 (450)
畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因分布特征	张昊, 王盼亮, 杨清香, 俞宁 (460)
烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧灰性质的影响	章骅, 于思源, 邵立明, 何晶晶 (467)

基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 模拟

王康¹, 冉宁¹, 林忠兵¹, 周祖昊²

(1. 武汉大学水资源与水电工程科学国家重点实验室, 武汉 430072; 2. 中国水利水电科学研究院水资源研究所, 北京 100038)

摘要: 为提升流域地表水硝酸盐溯源方法的可靠性, 于 2013 ~ 2015 年在釜溪河流域, 对流域水文和水质过程进行了连续监测, 同步测定了流域内主要污染源和干支流河道硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 。基于 SWAT (soil and water assessment tool) 模型模拟了陆面水文和河道水文过程中的氨氮(NH_4^+)和硝酸盐(NO_3^-)迁移转化过程, 在此基础上, 耦合河道中硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 掺混、转化和分馏机制, 发展了流域河道硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 模拟方法。结果表明, 河道中硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 主要受流域内污染源以及不同水文期径流条件变化的影响, 不同污染源同位素掺混过程对于同位素丰度变化的贡献率为 82.74%, 氮素转化过程中同位素分馏的贡献率为 16.26%, SWAT 模拟 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度偏差对 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 模拟误差的影响为 10.44%。由于降雨中硝酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化范围显著地超过 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化范围, 以及河道硝酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 来源复杂性, $\delta^{18}\text{O}$ 模拟误差平均较 $\delta^{15}\text{N}$ 偏大 18.72%。所提出的方法模拟河道硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 结果的系统误差和偏差小于 10% 和 15%。所提出的流域河道硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 模拟方法具有明确的物理意义, 为河道氮素正向溯源提供了方法支撑。

关键词: 流域; 硝酸盐; SWAT 模型; 同位素; 过程模拟

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)01-0068-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.201706028

Simulation of Nitrate Isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model

WANG Kang¹, RAN Ning¹, LIN Zhong-bing¹, ZHOU Zu-hao²

(1. State Key Laboratory of Water Resources and Hydropower Engineering Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. Department of Water Resources, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract: To improve the reliability of methods to trace surface water pollutants in river basins, hydrological and water quality processes in the Fuxi River Basin were continuously monitored from 2013 to 2015, and the main pollution sources in the watershed and $\delta^{15}\text{N}$ as well as $\delta^{18}\text{O}$ in the rivers were measured simultaneously. The Soil and Water Assessment Tool (SWAT) model was used to simulate the NH_4^+ and NO_3^- migration processes in the hydrological processes of the land surface and rivers. On this basis, the processes of mixing, transformation, and fractionation of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in NO_3^- were coupled, and the simulation methods of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the rivers were developed. The results showed that $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the rivers were mainly affected by the pollution sources in the river basin and the variation in runoff conditions during different hydrological periods. The contribution of the mixing process of different isotopes to the isotope abundance was 82.74%. The contribution of isotope fractionation in the process of nitrogen conversion was 16.26%. The influence of NH_4^+ and NO_3^- concentration deviation from the SWAT simulation on the simulation errors of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ was 10.44%. The $\delta^{18}\text{O}$ simulation errors were 18.72% larger than those of $\delta^{15}\text{N}$ because of the higher variation range of $\delta^{18}\text{O}$ in rainfall and the complexity of $\delta^{18}\text{O}$. The systematic errors and deviations of the simulated $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ results using the proposed method were less than 10% and 15%, respectively. The simulation method of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the river basin has a clear physical meaning, which provides a useful approach for tracing nitrogen sources in rivers.

Key words: basin; nitrate; SWAT model; isotopic; process simulation

根据不同污染物硝酸盐同位素丰度差异追踪河道中污染物的来源^[1,2]及其贡献率^[3], 对于分析流域下垫面条件对污染物迁移、转化以及入河过程的影响机制^[4,5], 以及流域面源污染控制^[6]都具有重要的意义。

基于河道中硝酸盐同位素丰度进行污染追踪的研究主要集中在 3 个方面: 分析不同区域、不同污染源(如土壤、化肥、大气沉降、农村生活、畜禽养殖、城镇废水、工业废水)的同位素丰度值域范围及

其差异性^[7~9], 陆面水文过程和河道水文过程中氮素的各种转化过程(如矿化、挥发、硝化、反硝化)对同位素分馏过程的影响机制^[10~12], 以及污染源及其贡献率的反演方法^[13,14]。硝酸盐同位素溯源方法在多个流域应用^[15~17], 追踪了河道中氮素的来源, 为

收稿日期: 2017-06-05; 修订日期: 2017-07-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51379152, 91647109, 51679257); 国家重点研发计划项目(2016YFC0402405)

作者简介: 王康(1975~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为面源污染理论, E-mail: wwangkang@163.com

污染防治决策提供了依据. 然而对于大尺度流域, 不同下垫面对降雨-径流过程响应的敏感性不同^[18], 不同径流条件下污染物迁移、转化能力及过程的差异^[19], 以及汇流区初始条件和边界条件的差异^[20~22]等因素的影响, 氮素入河过程存在着显著的不确定性. 基于分布式流域水文及污染物迁移转化模型, 发展河道硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 数值模拟方法, 对于消除同位素溯源方法不确定性, 提升同位素溯源技术具有重要的意义.

1 材料与方法

1.1 釜溪河流域基本情况与监测

釜溪河为沱江一级支流 ($29^{\circ}60' \sim 29^{\circ}45' \text{N}$, $104^{\circ}18' \sim 105^{\circ}01' \text{E}$), 流域面积 $2\,983 \text{ km}^2$, 位置如图 1(a) 所示, 地形高程 $262 \sim 959 \text{ m}$ [图 1(b)]. 流域多年 (1961 ~ 2015 年) 平均气温为 17.9°C , 多年平均、最大、最小降雨量分别为 $1\,045$ 、 $1\,543$ 和 668 mm . 汛期 (5 ~ 10 月) 降雨量占年降雨量的 $64.8\% \sim 82.4\%$. 旭水河和威远河是釜溪河的一级支流, 旭水河子流域面积 967 km^2 , 威远河子流域面积 $1\,036 \text{ km}^2$. 流域下垫面土地利用类型如图 1(c) 所示, 主要包括林地、农业用地、农村生活用地、果园、草地、水体和其他等 7 种土地利用类型. 旭水河子流域、威远河子流域及釜溪河流域的基本情况以及点面源污水排放源强如表 1 所示.

流域内设有自贡、荣县、威远和富顺等 4 个气象站. 四川省及自贡市在旭水河河口 (贡井站), 威远河河口 (大安站), 釜溪河自贡市自流井区出境

(自流井站) 和釜溪河河口 (邓关站) 位置设置了监测断面 [图 1(a)], 2006 年开始每月 1 次对这 4 个断面中的流量和水质进行人工监测, 2013 年 2 月完成了水质自动监测站建设, 开始对河道水质和水量过程进行连续测定, 测定时间间隔为 6 h.

于 2014 年的 5 月 17 日、7 月 31 日、9 月 6 日、12 月 1 日, 2015 年 4 月 7 日、8 月 25 日和 11 月 12 日, 在釜溪河干支流河道不同位置 [图 1(a)] 进行了水质取样, 取样在 08:00、12:00 和 18:00 这 3 个时段进行, 在河道断面 1/4、1/2 和 3/4 位置, 0.5 m 水深位置进行取样, 充分混合后加入浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HgCl 溶液, 放入保温箱在低于 4°C 的情况下进行保存. 河道水质取样的同时, 对土壤、河道底泥、降雨、农村生活和畜禽养殖等主要面源污染源以及城镇污水处理厂和工业等点源污水进行同步取样.

土样和河道底泥取样量为 $1 \sim 2 \text{ kg}$; 经风干, 过筛, 以土: 水 = $50 \text{ g}: 100 \text{ mL}$ 的标准加入去离子水浸泡 48 h 对 NO_3^- 进行浸提. 将水样或土壤浸提液用 $0.45 \mu\text{m}$ 的聚碳酸酯膜过滤, 去掉水中的颗粒物, 用阴离子交换柱以 $5 \sim 15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速抽滤水样后加入 15 mL 的 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸, 分 5 次注入阴离子交换柱, 每次 3 mL . 将先后得到的 15 mL 含有 NO_3^- 的洗脱液进行完全掺混后, 用阳离子交换树脂的方法除掉样品中过多的阳离子, 并在交换液内加入过量的 Ag_2O 进行中和, 将溶解性 NO_3^- 转化为 AgNO_3 , 用过滤方法去除 AgCl 沉淀. 样品放入冷冻干燥机中进行冷冻干燥, 采用 MAT 253 型稳定同位素质谱仪, 测定 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素的丰度.

表 1 釜溪河流域基本信息及主要点、面源污染源强¹⁾

Table 1 Basic information for the Fuxi River basin

流域	类型	旭水河子流域	威远河子流域	釜溪河流域
面积/ km^2		966.88	1 035.78	2 983.14
人口/ $\text{人}\cdot\text{km}^{-2}$	农村	338.34	332.05	338.20
	村镇	362.40	378.78	367.91
畜禽养猪/ $\text{只}\cdot\text{km}^{-2}$	大型	1 844.60	1 634.68	1 700.85
	小型	14 048.51	10 876.20	11 836.21
土地利用/%	林地	20.21	24.14	10.18
	农田	62.23	58.44	75.38
	村镇	3.37	5.08	5.34%
	果园	6.33	4.42%	2.80%
	草地	0.42	0.14	0.72
	其它	0.31	0.11	0.20
河网密度/ km^{-1}		0.26	0.20	0.21
工业点源 ¹⁾ / $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$		7.14×10^5	8.48×10^5	2.30×10^7
城镇污水/ $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$		1.24×10^6	1.15×10^6	8.70×10^8

1) 工业废水为工业源直排入河废水; 城镇污水为城市污水处理厂排放污水, 包括城镇生活污水和城区内通过排污管网进入污水处理场的污水

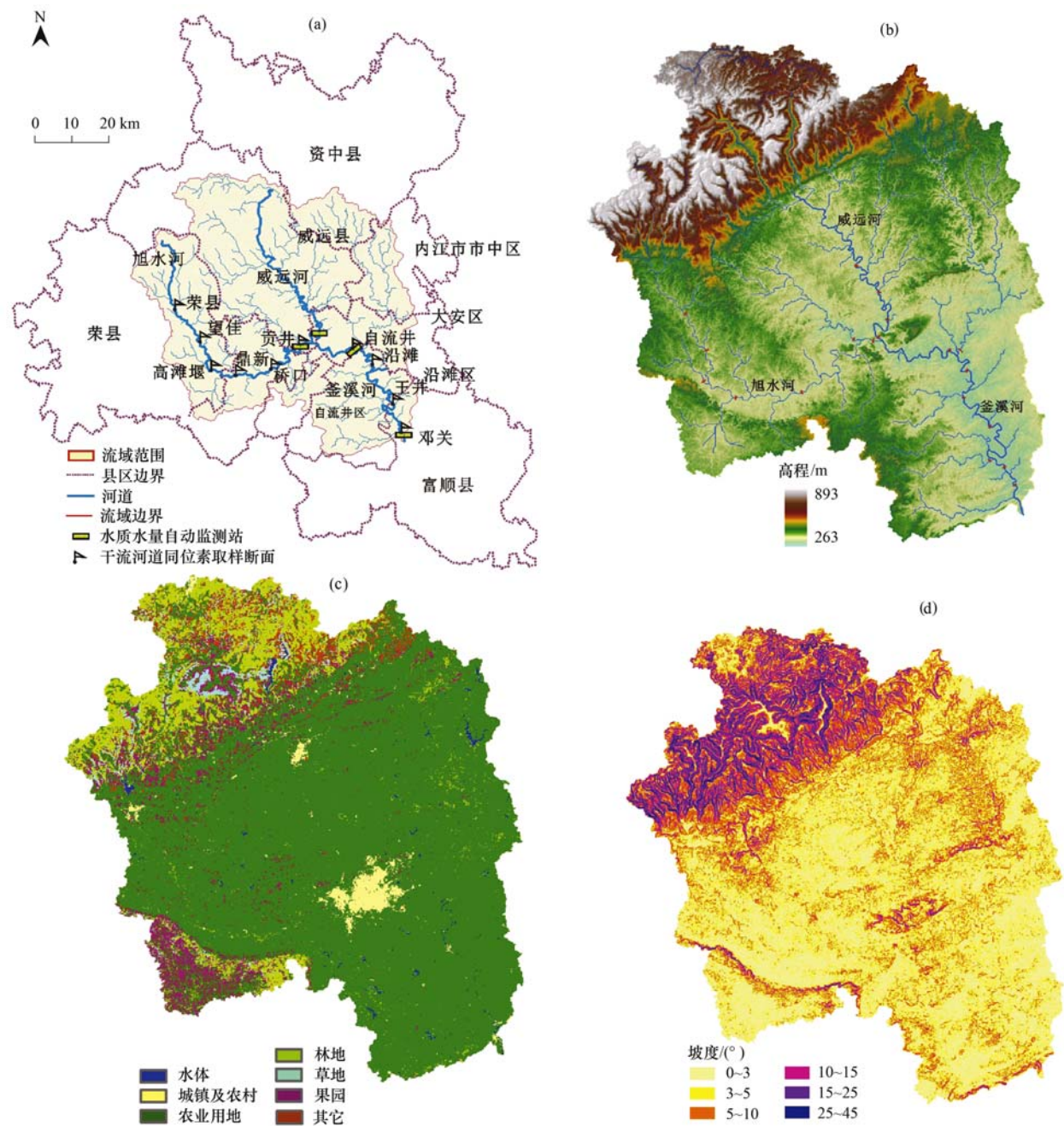


图1 釜溪河流域基本情况及水质水量过程监测及同位素取样位置

Fig. Basin information and monitoring sites for the measurement of flow rates, containment concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ abundance in the Fuxi River basin

1.2 基于SWAT的流域水体氮素及同位素丰度模拟

基于SWAT计算流域陆面水文过程中氮素入河过程,并修正河道水文过程中的氮素计算模块模拟硝酸盐 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素浓度变化.

基于质量均衡计算河道中掺混后的 NO_3^- 中 ^{15}N 和 ^{18}O 浓度变化:

$$c_{^{15}\text{NO}_3^-} = \frac{\sum_{i=1}^m Q_i c_{(^{15}\text{NO}_3^-)_i}}{\sum_{i=1}^m Q_i} \quad (1)$$

$$c_{^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^-} = \frac{\sum_{i=1}^m Q_i c_{(^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^-)_i}}{\sum_{i=1}^m Q_i} \quad (2)$$

式中, Q_i ($i = 1, 2, \dots, m$) 分别表示不同下垫面的地表径流、本底出流流量、以及点源(包括工业废水以及城镇生活污水)的污水排放量, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; 其中不同下垫面的地表径流和本底出流流量由SWAT模型计算,点源污水排放量由四川省环境监测总站提供. $c_{(^{15}\text{NO}_3^-)_i}$ 和 $c_{(^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^-)_i}$ 分别表示来源于第 i 类污染

源 NO_3^- 的 ^{15}N 和 ^{18}O 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 由于地表径流完全来源于降雨, 因此, 径流中的同位素浓度为降雨中的 NO_3^- 中同位素与土壤(或农田)同位素掺混后的浓度, 上标 14 和 15 分别表示氮元素的分子量, 16 和 18 分别表示氧元素的分子量。

河道 NH_4^+ 硝化作用导致的 NO_3^- 浓度变化可表示为:

$$\frac{\partial c_{(^{14}\text{NH}_4^+ \rightarrow ^{14}\text{NO}_3^-)}}{\partial t} = -k_d c_{^{14}\text{NH}_4^+} \times \frac{c_{^{14}\text{NH}_4^+}}{K_{^{14}\text{NH}_4^+} + c_{^{14}\text{NH}_4^+}} \quad (3)$$

式中, k_d 为一阶硝化动力学系数, d^{-1} ; $c_{^{14}\text{NH}_4^+}$ 为 NH_4^+ 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; t 为时间, d ; $K_{^{14}\text{NH}_4^+}$ 为 NH_4^+ 硝化作用的半饱和浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

NH_4^+ 硝化过程中, ^{15}N 同位素的硝化速率可表示为:

$$\frac{\partial c_{(^{15}\text{NH}_4^+ \rightarrow ^{15}\text{NO}_3^-)}}{\partial t} = \frac{1}{\alpha_{\text{N-NH}_4^+}} \frac{c_{^{15}\text{NH}_4^+}}{c_{^{14}\text{NH}_4^+}} \frac{\partial c_{(^{14}\text{NH}_4^+ \rightarrow ^{14}\text{NO}_3^-)}}{\partial t} \quad (4)$$

式中, $\alpha_{\text{N-NH}_4^+}$ 表示 ^{15}N 同位素在 NH_4^+ 硝化作用中的分馏作用因子。 NH_4^+ 的硝化过程需要 3 个氧原子, 其中两个来源于周围的水体, 另一个来源于空气中的氧(溶解氧)^[23-25], 因此硝化过程产生的硝酸盐中的 $\delta^{18}\text{O}$ 可表示为:

$$\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-) = 2/3 \delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O}) + 1/3 \delta^{18}\text{O}(\text{O}_2) \quad (5)$$

式中, $^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 和 $^{18}\text{O}(\text{O}_2)$ 分别表示来源于水和溶解氧中的 ^{18}O , δ 表示同位素丰度:

$$\delta = \left(\frac{R}{R_s} - 1 \right) \times 1000\text{‰} \quad (6)$$

式中, R 为同位素(^{15}N 和 ^{18}O)和非同位素(^{14}N 和 ^{16}O)的比例, R_s 为标准值。 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素分别参照标准大气(AIR)和维也纳标准平均海水(V-SMOW)标准。

釜溪河水体污染情况严重, 根据自流井站 2013~2015 年监测资料, 枯水期、汛期和平水期河道中溶解氧浓度低于 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的天数分别占对应水文期天数的 42.61%、22.40% 和 37.78%, 在溶解氧浓度小于 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的情况下, NO_3^- 发生反硝化作用。

反硝化过程中 NO_3^- 的浓度变化可表示为:

$$\frac{\partial c_{^{14}\text{NO}_3^-}}{\partial t} = -k_n c_{^{14}\text{NO}_3^-} \frac{c_{^{14}\text{NO}_3^-}}{K_{^{14}\text{NO}_3^-} + c_{^{14}\text{NO}_3^-}} \quad (7)$$

式中, k_n 为一阶反硝化动力学系数, d^{-1} ; $K_{^{14}\text{NO}_3^-}$ 为

NO_3^- 反硝化作用的半饱和浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

反硝化过程中, ^{15}N 和 ^{18}O 浓度变化速率分别为:

$$\frac{\partial c_{^{15}\text{NO}_3^-}}{\partial t} = \frac{c_{^{15}\text{NO}_3^-}}{c_{^{14}\text{NO}_3^-}} \frac{1}{\alpha_{\text{N-NO}_3^-}} \frac{\partial c_{^{14}\text{NO}_3^-}}{\partial t} \quad (8)$$

$$\frac{\partial c_{^{18}\text{O}^{16}\text{O}_3^-}}{\partial t} = \frac{c_{^{18}\text{O}^{16}\text{O}_3^-}}{c_{^{16}\text{O}_3^-}} \frac{1}{\alpha_{\text{O-NO}_3^-}} \frac{\partial c_{^{16}\text{O}_3^-}}{\partial t} \quad (9)$$

式中, $\alpha_{\text{N-NO}_3^-}$ 为 ^{15}N 同位素在 NO_3^- 反硝化中分馏作用的因子, $\alpha_{\text{O-NO}_3^-}$ 表示 ^{18}O 同位素在 NO_3^- 反硝化中的分馏作用因子。

采用 Compaq Visual Fortran 6.0 基于 SWAT 2009 程序代码对河道水文过程中污染物转化过程模块进行修正, 模拟河道中 NO_3^- 中 ^{15}N 和 ^{18}O 浓度变化, 具体如下: 根据 30 m 精度数字地形高程模型 DEM(美国地质调查局 EROS 数据)将釜溪河流域划分为 360 个子流域, 在子流域划分的基础上, 采用 ENVI 对 TM-ETM 遥感卫星数据进行处理, 确定了流域下垫面土地类型, 利用 1:1 000 000 土壤地图进行了土壤分布信息展布, 根据污染源信息进行子流域点源及面源源强展布; 基于 SWAT 模拟流域陆面水文过程中不同污染源的 NO_3^- 和 NH_4^+ 入河过程, 采用式(1)和式(2)模拟掺混后的 ^{15}N 和 ^{18}O 浓度, 采用式(3)~(5)模拟河道中的 NH_4^+ 硝化过程及其 ^{15}N 和 ^{18}O 浓度变化, 根据河道中测定的溶解氧浓度, 在溶解氧浓度小于 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的情况下, 采用式(7)~(9)模拟 NO_3^- 的反硝化过程, 以及 NO_3^- 反硝化过程中 ^{15}N 和 ^{18}O 浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 釜溪河流域同位素特征分析

河道以及各点、面污染源取样的 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度、 NH_4^+ 中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的比较如表 2 所示。点源的同位素丰度分布范围为 $\delta^{15}\text{N}$ [10.18‰, 23.71‰], $\delta^{18}\text{O}$ [0.56‰, 11.45‰], 面源污染源的同位素丰度分布范围为 $\delta^{15}\text{N}$ [0.86‰, 6.44‰] 和 $\delta^{18}\text{O}$ [-2.55‰, 5.84‰], 点源中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素丰度均值和分布区间均显著地超过面源污染源。

表 3 为不同水文期旭水河(贡井断面以上)、威远河(大安断面以上)和釜溪河(自流井~邓关断面)河道 NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 比较。2014~2015 年枯水期(11月~3月), 釜溪河同位素丰度的分布范围为: $\delta^{15}\text{N}$ [-2.56‰, 11.82‰], $\delta^{18}\text{O}$ [-0.32‰,

3.13‰], 平水期(4~5月, 10月)同位素丰度范围分别为 $\delta^{15}\text{N}$ [-3.31‰, 14.42‰], $\delta^{18}\text{O}$ [-1.17‰, 3.02‰], 丰水期(6~9月)的范围分别为 $\delta^{15}\text{N}$ [-3.87‰, 6.12‰], $\delta^{18}\text{O}$ [-7.07‰, 5.02‰], 丰水期河道中 $\delta^{15}\text{N}$ 均值和分布范围均表现出降低的趋势, 与面源污染入河量随着降雨量的增加以及面源污染

源的 $\delta^{15}\text{N}$ 显著低于点源同位素丰度一致。 $\delta^{15}\text{N}$ 分布范围的降低表明土壤中的面源污染物入河量的增加幅度显著地超过其他面源污染入河, 造成了 $\delta^{15}\text{N}$ 范围显著减小。由于降雨中 $\delta^{18}\text{O}$ 的同位素丰度显著地超过了点源以及面源污染源中同位素丰度, 造成了丰水期 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素丰度显著超过其它水文期。

表2 河道及主要污染源 NH_4^+ , NO_3^- 浓度及 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素丰度

Table 2 Physico-chemical and isotope composition of the samples

项目	干流河道	点源	降雨	面源
采样数	146	24	8	22
$\text{NH}_4^+/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.38 ± 0.66	1.15 ± 1.49	0.42 ± 0.48	0.29 ± 0.24
$\text{NO}_3^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	8.28 ± 6.86	33.32 ± 38.14	2.90 ± 1.24	3.51 ± 3.67
$\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+/\text{‰}$	6.44 ± 6.27	18.42 ± 10.28	0.20 ± 1.48	4.28 ± 0.89
$\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-/\text{‰}$	7.58 ± 9.05	15.62 ± 7.64	-0.22 ± 1.72	3.34 ± 0.14
$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	2.91 ± 6.34	4.80 ± 3.45	18.20 ± 5.44	2.63 ± 3.69

表3 不同水文期干支流河道 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素丰度的比较

Table 3 Comparison of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ abundance in the tributaries during various hydrological periods

项目	水文期	旭水河		威远河		釜溪河	
		均值 $\pm$ 标准差	范围	均值 $\pm$ 标准差	范围	均值 $\pm$ 标准差	范围
$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	丰水期	5.78 ± 2.94	3.84/7.42	5.88 ± 1.45	3.07/7.24	5.44 ± 0.69	5.01/6.64
	平水期	6.97 ± 1.88	5.81/8.33	6.14 ± 1.32	5.37/7.99	7.54 ± 1.44	10.8/5.18
	枯水期	8.24 ± 1.03	7.11/9.40	7.76 ± 1.03	7.11/9.40	9.84 ± 1.03	10.8/8.22
$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	丰水期	1.92 ± 2.05	-1.11/5.03	1.64 ± 1.14	-2.05/4.44	2.84 ± 2.09	0.94/6.40
	平水期	1.88 ± 2.06	-1.42/4.27	1.62 ± 1.06	-1.37/3.86	1.35 ± 2.98	0.94/6.40
	枯水期	-0.82 ± 1.03	-2.74/4.00	0.24 ± 0.93	-1.59/3.14	0.84 ± 0.52	0.11/1.42

自贡市点源集中在自贡市城区, 旭水河与威远河汇流区内基本没有集中点源入河。在丰水期, 旭水河、威远河与釜溪河中 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素丰度的均值和标准差最小, 而在枯水期, 干流河道和支流河道 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素丰度的均值和标准差的表现出显著的差异, $\delta^{18}\text{O}$ 同位素丰度亦表现出相同的规律。旭水河和威远河流域以面源为主, 同位素丰度主要取决于汇流区内的入河污染源, 釜溪河汇集了城区点源以及汇流区面源污染, 因此枯水期 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 与干流河道表现出显著的差异。

2.2 釜溪河流域河道硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 模拟

2.2.1 参数率定

贡井、大安、自流井和邓关这4个监测站2006~2012年的流量、 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度监测资料用于SWAT模型参数率定, 2013~2015年的监测数据用于模型校验。

定义目标函数为^[26]:

$$\Phi([b]) = \sum_{j=1}^{m_q} v_j \sum_{i=1}^{n_{qj}} (g_j^*(x, t_i) - g_j(x, t, [b]))^2 \quad (10)$$

式中, m_q 为监测变量(流量、 NH_4^+ 浓度、 NO_3^- 浓度)数目, n_{qj} 为第 j 个变量监测的数目, $g_j^*(x, t_i)$ 为在 t_i 时刻, 在 x 监测位置(贡井、大安、自流井和邓关这4个监测站)对第 j 个变量的监测值。 $g_j(x, t_i, [b])$ 为采用优化参数 $[b]$ 的模拟计算结果, v_j 为变量 j 所占的权重, 用于降低不同变量的量级以及监测数量不同而对于计算结果的影响。

$$v_j = \frac{1}{n_j \sigma_j} \quad (11)$$

式中, σ_j 为变量 j 所有监测值的标准差。采用2014年5~12月河道中 NH_4^+ 、 NO_3^- 和溶解氧浓度以及 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 监测结果, 对式(3)、式(4)、式(7)、式(8)和式(9)中的参数进行率定, 结果如表4所示。

2.2.2 流域 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度过程模拟

旭水河贡井站、威远河大安站, 釜溪河邓关站2013~2015年模型校验期模拟 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度过程比较如图2所示。分别采用采用Nash-Sutcliffe系数 E 、相对均方根误差 R_E 、相对偏差 F_B 和相对总误差 F_E ^[27]等4个指标对SWAT模拟 NH_4^+ 和

NO_3^- 浓度以及 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 模拟效果进行评价：

$$E = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - P_i)^2}{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2} \quad (12)$$

$$R_E = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{O_i - P_i}{O_i} \right)^2} \quad (13)$$

$$F_B = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{P_i - O_i}{(P_i + O_i)/2} \quad (14)$$

$$F_E = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|P_i - O_i|}{(P_i + O_i)/2} \quad (15)$$

式中, O_i 和 P_i 分别为 t 时刻的监测值和计算值, $\bar{O}$ 为监测值的均值, n 为观测点数目. F_B 用于评价计算值和模拟值之间的系统误差, R_E 和 F_E 用于评价模拟值和监测值的偏差程度, E 对模拟的总体有效性进行评价.

SWAT 模拟 NH_4^+ 和 NO_3^- 的评价指标如表 5 所示. NH_4^+ 和 NO_3^- 的 E 值超过 0.85,表明模型能够有效地控制计算误差, NH_4^+ 和 NO_3^- 的 F_B 值均在 5% 以内,表明模拟值的系统误差控制在 5% 以内.

表 5 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 模拟误差分析

Table 5 Indexes to quantify the accuracy of the simulated NH_4^+ , NO_3^- , $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$

项目	E	R_E	F_E	F_B
NH_4^+	0.847	0.051	0.124	0.040
NO_3^-	0.902	0.077	0.149	-0.052
$\delta^{15}\text{N}$	0.717/0.744 ¹⁾	0.105/0.112	0.202/0.194	0.084/0.079
$\delta^{18}\text{O}$	0.692/0.641	0.125/0.114	0.287/0.249	-0.102/-0.098

1) “/”前后的值分别为直接模拟结果和基于 NH_4^+ 和 NO_3^- 实测浓度的模拟结果的评价指标

釜溪河流域各控制断面[图 1(a)] $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 模拟结果和实测结果的比较如图 3 所示. 可以看出,采用 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度实测值模拟的同位素精度总体优于基于 SWAT 的模拟结果. 相比 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度实测值作为输入,基于 SWAT 模型模拟的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的 Nash-Sutcliffe 系数 E ,相对均方根误差 R_E ,相对偏差 F_E 和相对总误差 F_B 分别增加了 2.47%、4.84%、5.16% 和 6.44%. 基于 SWAT 模拟 NO_3^- 的 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素浓度变化的误差主要来源于 3 个方面: NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度模拟值和实测值之间的模拟误差,导致对同位素丰度的模拟误差;由于参数率定条件与模拟条件不同,所率定的硝酸盐转化过程中同位素分馏作用因子与实际情况偏差所造成的模拟误差;以及模拟过程中将各种源强的丰度的统计值作为模型输入,然而实际上,各种氮源中同位素

表 4 模型参数

Table 4 Model parameters

参数	取值
$\alpha_{\text{N-NH}_4^+}$	1.008 1
$\alpha_{\text{N-NO}_3^-}$	1.013 2
$\alpha_{\text{O-NO}_3^-}$	1.015 3
k_d	0.1 ~ 0.5 d ⁻¹
k_n	0.01 ~ 0.02 d ⁻¹
$K_{14\text{NH}_4^+}$	0.18 ~ 0.24 mg·L ⁻¹
$K_{14\text{NO}_3^-}$	0.62 ~ 1.24 mg·L ⁻¹

NH_4^+ 和 NO_3^- 模拟值相对偏差 F_B 和相对总误差 F_E 的比值介于 0.15 ~ 0.30 之间,表明模拟精度良好^[20].

2.3 河道 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 模拟分析

以 2014 年 12 月 1 日的 NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测定值为初始条件,采用表 4 中参数,在 SWAT 模型模拟陆面水文过程的基础上,模拟了河道中同位素丰度的变化过程. 考虑到 SWAT 模拟 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度对于同位素丰度的影响,将 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度实测值作为输入,对比模拟了由于 SWAT 模拟 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度偏差对 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 模拟效果的产生的影响.

丰度在一定范围内变化,也在一定程度上影响了模拟精度.

河道中同位素丰度的变化主要受到不同源强同位素掺混,以及转化过程中分馏作用的影响,模拟结果表明,影响河道中同位素丰度变化的主要因素是不同污染源的掺混作用,模拟的系统误差小于 10%,相对均方根误差小于 15% 以内,在流域水文过程和 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度过程总体模拟结果不存在系统偏差的条件下,能够实现同位素丰度的系统偏差的控制.

比较图 3 和表 5 可知, $\delta^{15}\text{N}$ 的模拟精度总体高于 $\delta^{18}\text{O}$ 的模拟精度,相比 ^{15}N 的模拟精度, ^{18}O 的相对误差平均增加 18.72%. 其中的原因在于:来源于不同污染源的 ^{18}O 变化范围远远超过 ^{15}N 的变化范围,特别是降雨中 NO_3^- 的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化范围为 28.62% ~

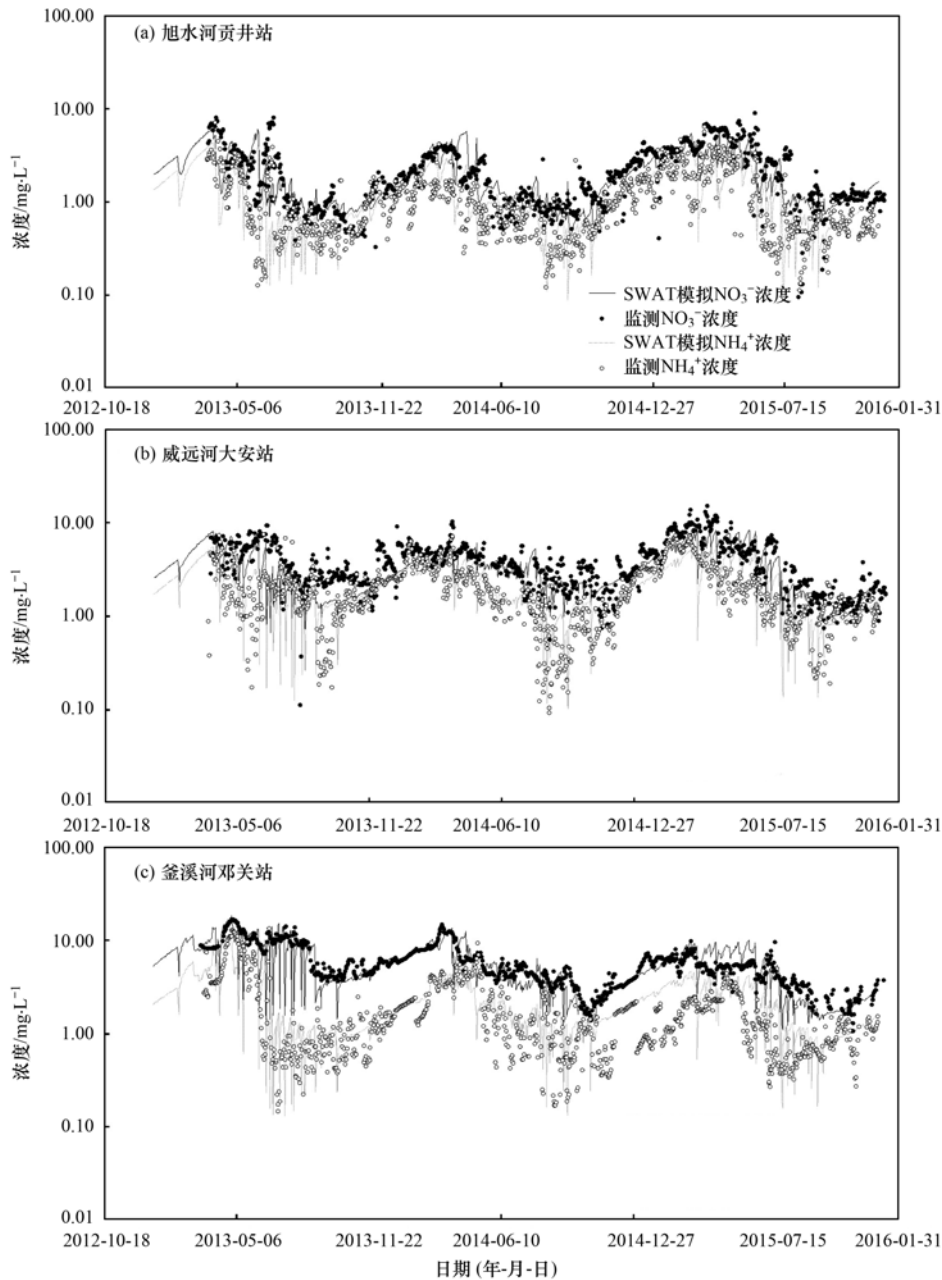


图2 2013~2015年旭水河、威远河和釜溪河硝酸盐浓度模拟结果与实测值的比较

Fig. 2 Comparison of simulated and measured nitrate concentrations at the outlets of the Xushui River, Wei Yuan River, and Fuxi River during the period from 2013 to 2015

74.44%, 而 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化范围介于 -7.60% ~ 25.18% 之间, 由于模型采用统计均值作为各种污染源的同位素丰度的输入, 源强的差异性所造成的模拟误差大于 $\delta^{15}\text{N}$ 的模拟结果; 其次就转化过程而言, NO_3^- 中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 主要是 NH_4^+ 中硝化作用, 以及 NO_3^- 的反硝化过程中的分馏作用, 对于 ^{15}N , 是 NH_4^+ 和 NO_3^- 自身转化作用的直接结果, 而 ^{18}O 则来源于水和溶解氧, 因此, ^{15}N 率定参数的稳定性较强, 而 ^{18}O 参数可能受到更多外界因素的影响, 表现出模拟结果偏大的趋势。

比较各段的模拟结果可以看出, 荣县~贡井段 $\delta^{18}\text{O}$ 的模拟误差显著地超过贡井~沿滩段和沿滩~邓关段的模拟误差, 而沿滩~邓关段的 $\delta^{15}\text{N}$ 模拟差异在3段中是最小的, 荣县~贡井区段氮素主要来源于面源, 进入城区后, 在贡井~自流井区段, 由于城区点源的排入河, NO_3^- 浓度显著提高, 沿滩~邓关区段则以高浓度的氮素的自净和面源污染注入为主, SWAT模拟 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度的偏差对同位素转化的影响更为显著, 这与前面分析的结果一致。

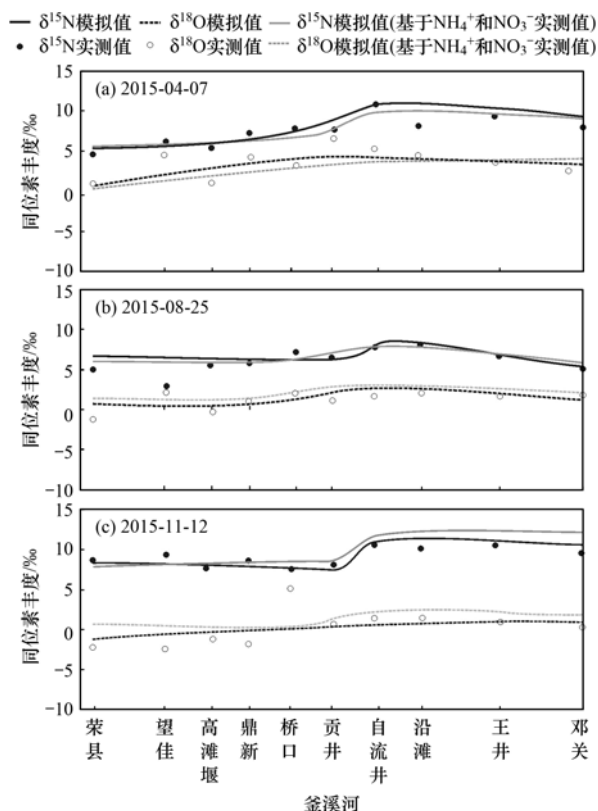


图3 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 丰度模拟结果和实测结果的比较

Fig. 3 Comparison of simulated and monitored $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ abundance

3 结论

(1) 所构建的模型描述了流域陆面水文和河道水文过程中硝酸盐 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素掺混、迁移和转化分馏过程。模型应用于釜溪河流域, 经过参数率定, 模拟2015年河道硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的 Nash-Sutcliffe 系数、相对均方根误差、相对偏差和相对总误差分别为0.705、0.115、0.245和0.092, 表明模拟结果与监测数据吻合情况较好。

(2) 釜溪河流域同污染源同位素掺混过程对于同位素丰度变化的平均贡献率为82.74%, 氮素转化过程中同位素分馏的平均贡献率为16.26%, SWAT模拟 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度偏差造成的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 平均模拟偏差为10.44%

(3) 由于污染源同位素丰度以及同位素来源的差异性, 流域河道硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 的模拟精度总体高于 $\delta^{18}\text{O}$ 的模拟精度, 相比 ^{15}N 的模拟精度, ^{18}O 的相对误差平均增加15.6%。

(4) 需要指出, 由于控制精度的需要, 一些关键参数, 如河道中的溶解氧的浓度, 采用实测值作为计算输入, 模型需要进一步地进行机制方面的完善。

参考文献:

- [1] Sugimoto R, Kasai A, Fujita K, *et al.* Assessment of nitrogen loading from the Kiso-Sansen rivers into Ise Bay using stable isotopes[J]. *Journal of Oceanography*, 2011, **67**(2): 231-240.
- [2] 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.
- [3] Ren Y F, Xu Z W, Zhang X Y, *et al.* Nitrogen pollution and source identification of urban ecosystem surface water in Beijing [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2014, **8**(1): 106-116.
- [4] Nestler A, Berglund M, Accoe F, *et al.* Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources; review of surface water field studies [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, **18**(4): 519-533.
- [5] Silva S R, Kendall C, Wilkison D H, *et al.* A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios[J]. *Journal of Hydrology*, 2000, **228**(1-2): 22-36.
- [6] Deutsch B, Mewes M, Liskow I, *et al.* Quantification of diffuse nitrate inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, **37**(10): 1333-1342.
- [7] 詹沛成, 陈建生, 张时音. 洞庭湖湖区降水-地表水-地下水同位素特征[J]. *水科学进展*, 2014, **25**(3): 327-335.
- [8] Zhan L C, Chen J S, Zhang S Y. Characteristics of stable isotopes in precipitation, surface water and groundwater in the Dongting lake region[J]. *Advance in Water Science*, 2014, **25**(3): 327-335.
- [9] Kaushal S S, Groffman P M, Band L E, *et al.* Tracking nonpoint source nitrogen pollution in human-impacted watersheds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(19): 8225-8232.
- [10] 王珺, 高高, 裴元生, 等. 白洋淀府河中氮的来源与迁移转化研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(12): 2905-2910.
- [11] Wang J, Gao G, Pei Y S, *et al.* Sources and transformations of nitrogen in the Fuhe river of the Baiyangdian lake [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(12): 2905-2910.
- [12] Fox J F, Papanicolaou A N. Application of the spatial distribution of nitrogen stable isotopes for sediment tracing at the watershed scale[J]. *Journal of Hydrology*, 2008, **358**(1-2): 46-55.
- [13] 温艳茹, 王建力. 重庆地区大气场降水中氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系[J]. *环境科学*, 2016, **37**(7): 2462-2469.
- [14] Wen Y R, Wang J L. Variations of stable isotope in precipitation and its atmospheric circulation effect in Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(7): 2462-2469.
- [15] Curt M D, Aguado P, Sánchez G, *et al.* Nitrogen isotope ratios of synthetic and organic sources of nitrate water contamination in Spain[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004, **151**(1-4): 135-142.
- [16] Chen W Q, Chen W C, Rao H H, *et al.* An improved ion-exchange/diffusion method for ^{15}N isotope tracing analysis of nitrate in surface waters from watersheds [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(5): 784-788.

- [14] Schulte P, Geldern R V, Freitag H F, *et al.* Applications of stable water and carbon isotopes in watershed research: Weathering, carbon cycling, and water balances [J]. *Earth-Science Reviews*, 2011, **109**(1-2): 20-31.
- [15] 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
- [16] 李广, 章新平, 张立峰, 等. 长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2094-2101.
- Li G, Zhang X P, Zhang L F, *et al.* Stable isotope characteristics in different water bodies in Changsha and implications for the water cycle [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 2094-2101.
- [17] Lee K S, Bong Y S, Lee D, *et al.* Tracing the sources of nitrate in the Han river watershed in Korea, using $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ values [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **395**(2-3): 117-124.
- [18] Li S L, Liu C Q, Li J, *et al.* Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang river, China using a nitrogen and oxygen isotopic approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(5): 1573-1578.
- [19] Ouyang W, Song K, Wang X, *et al.* Non-point source pollution dynamics under long-term agricultural development and relationship with landscape dynamics [J]. *Ecological Indicators*, 2014, **45**(10): 579-589.
- [20] Sebilo M, Billen G, Mayer B, *et al.* Assessing nitrification and denitrification in the Seine river and estuary using chemical and isotopic techniques [J]. *Ecosystems*, 2006, **9**(4): 564-577.
- [21] Trang N T T, Shrestha S, Shrestha M, *et al.* Evaluating the impacts of climate and land-use change on the hydrology and nutrient yield in a transboundary river basin: a case study in the 3S river basin (Sekong, Sesan, and Srepok) [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **576**: 586-598.
- [22] Tuset J, Vericat D, Batalla R J. Rainfall, runoff and sediment transport in a Mediterranean mountainous catchment [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **540**: 114-132.
- [23] 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.
- [24] Granger J, Sigman D M, Lehmann M F, *et al.* Nitrogen and oxygen isotope fractionation during dissimilatory nitrate reduction by denitrifying bacteria [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, **53**(6): 2533-2545.
- [25] Knöller K, Vogt C, Haupt M, *et al.* Experimental investigation of nitrogen and oxygen isotope fractionation in nitrate and nitrite during denitrification [J]. *Biogeochemistry*, 2011, **103**(1-3): 371-384.
- [26] 陈会, 王康, 周祖昊. 基于排水过程分析的水稻灌区农田面源污染模拟[J]. *农业工程学报*, 2012, **28**(6): 112-119.
- Chen H, Wang K, Zhou Z H. Simulation of agricultural non-point source pollution from paddy rice irrigation district based on analyses of drainage processes [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, **28**(6): 112-119.
- [27] 李颖, 王康, 周祖昊. 基于 SWAT 模型的东北水稻灌区水文及面源污染过程模拟[J]. *农业工程学报*, 2014, **30**(7): 42-53.
- Li Y, Wang K, Zhou Z H. Simulation of drainage and agricultural non-point source pollutions transport processes in paddy irrigation district in North-East China using SWAT [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, **30**(7): 42-53.

CONTENTS

Variation of O ₃ Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, <i>et al.</i>	(1)
Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i>	(9)
Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM ₁₀ Around Electroplating Plants	ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i>	(18)
Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} in Yulin City, Guangxi	HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, <i>et al.</i>	(27)
Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea	ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i>	(38)
Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province	YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, <i>et al.</i>	(49)
Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images; A Case Study in Nanjing	WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, <i>et al.</i>	(57)
Simulation of Nitrate Isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model	WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, <i>et al.</i>	(68)
Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed	CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, <i>et al.</i>	(77)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i>	(89)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin	ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(99)
Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China	WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, <i>et al.</i>	(109)
Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorous Pesticides in Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i>	(117)
Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River	YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, <i>et al.</i>	(123)
Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China	ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, <i>et al.</i>	(130)
Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment	ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, <i>et al.</i>	(137)
Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu(CN) ₃ ²⁻ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate	DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i>	(145)
Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation	PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, <i>et al.</i>	(152)
Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions	MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, <i>et al.</i>	(161)
Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal	ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, <i>et al.</i>	(170)
Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid	MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i>	(179)
Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol	REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, <i>et al.</i>	(187)
Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater	ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, <i>et al.</i>	(195)
Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor	XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying, <i>et al.</i>	(202)
Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, <i>et al.</i>	(212)
Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation	CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei, <i>et al.</i>	(219)
Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i>	(227)
Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i>	(232)
Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process	LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, <i>et al.</i>	(239)
Combined Process of DNB-F-O ₃ -GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal	ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, <i>et al.</i>	(247)
Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i>	(256)
Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor	ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i>	(263)
Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H ₂ S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion	HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, <i>et al.</i>	(269)
Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin	LIU Tian-tian, CUI Chong-wei, HE Jun-guo, <i>et al.</i>	(276)
Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge	LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, <i>et al.</i>	(284)
Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation	WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, <i>et al.</i>	(292)
Diurnal Variations of CH ₄ and N ₂ O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter	YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i>	(300)
Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District	WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, <i>et al.</i>	(310)
Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N ₂ O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System	HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, <i>et al.</i>	(321)
Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ¹³ C-CO ₂ Pulse-labeling	CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i>	(331)
Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi	LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, <i>et al.</i>	(339)
Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i>	(348)
Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration	XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, <i>et al.</i>	(355)
Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale	LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, <i>et al.</i>	(363)
Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals	ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i>	(371)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area	LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>	(379)
Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash	ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, <i>et al.</i>	(389)
Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures	FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, <i>et al.</i>	(399)
Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System	LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, <i>et al.</i>	(406)
Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapiougou Gold Mine in the Songhua River Upstream	ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, <i>et al.</i>	(415)
Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation	DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, <i>et al.</i>	(422)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil	WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, <i>et al.</i>	(430)
Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies	ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, <i>et al.</i>	(438)
Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physicochemical and Biological Factors in Poyang Lake	YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, <i>et al.</i>	(450)
Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures	ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, <i>et al.</i>	(460)
Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators	ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, <i>et al.</i>	(467)