

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.4
第41卷 第4期

目次

基于深度学习的华东地区 PM_{2.5} 浓度遥感反演 刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一(1513)

秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响
..... 李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉(1520)

基于 GAM 模型的西安市 O₃ 浓度影响因素解析 黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎(1535)

北京及周边 6 个城市大气 PM_{2.5} 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征 朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕(1544)

典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析 李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤(1550)

成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析 王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛(1561)

天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响 姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖(1573)

涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响 吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正(1582)

典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因 邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤(1589)

中国地表水硝酸盐分布及其来源分析 张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦(1594)

中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险 杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇(1607)

小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析 范新风, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟(1619)

浙江省 H 市水处理及供水系统 4 种人工甜味剂的分布特征 马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖(1629)

三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系 米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书哈, 吴忠兴(1636)

骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子 张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军(1648)

拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系 王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁(1657)

基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素
..... 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升(1666)

岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析 赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航(1676)

巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应 李如忠, 王莉, 刘超(1684)

镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复 丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇(1692)

氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用 杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君(1700)

北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性 陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡(1709)

新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用 黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵娴, 冯华军(1716)

Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶 石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠(1725)

磁性 Fe₃O₄-CuO 非均相活化过碳酸钠降解 A07 徐劫, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅(1734)

赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星, 性能和机制 史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟(1743)

工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响 张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜(1752)

污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性 陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇(1761)

改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性 毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆(1770)

A²/O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性 刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康(1779)

基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制 杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮(1787)

HRT 对 CSTR 亚硝化颗粒污泥性能影响 王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪(1794)

低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征 朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良(1801)

不同 HRT 下污水中有机物在 ABR 中的转化过程及污泥形态特征 程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良(1808)

投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响 杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪(1816)

中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险
..... 李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新(1825)

基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染 胡梦瑶, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜(1838)

扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险 姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然(1847)

桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估 陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波(1855)

重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素 王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜(1864)

棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用 刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛(1871)

连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量 薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颖榴, 周清, 宋达清, 张杨珠(1880)

纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响 邓继宝, 张春来, 徐卫红(1888)

矿业废弃地复垦土壤-作物晒吸收特征及其对重金属拮抗效应 尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文(1904)

不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响 杨彩迪, 宗玉统, 卢升高(1914)

化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响 朱浩宇, 高明, 龙翼, 徐国鑫, 王富华, 王子芳(1921)

紫色土旱坡地氮流失通量对减肥施肥秸秆的响应 熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明(1930)

浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径 吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰(1941)

极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素 孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国(1950)

红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应 吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽(1960)

稻田土壤 N₂O 消纳能力及 nosZ-I 型功能种群应答机制 郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅(1968)

京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估 陈盼, 施晓清(1976)

中国城市工业化发展与 PM_{2.5} 的关系: 兼论 EKC 曲线形成的内在机制 李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波(1987)

《环境科学》征订启事(1618) 《环境科学》征稿简则(1635) 信息(1724, 1769, 1800)

中国地表水硝酸盐分布及其来源分析

张鑫, 张妍*, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦

(西北大学城市与环境学院, 陕西省地表系统与环境承载力重点实验室, 西安 710127)

摘要: 地表水硝酸盐污染已经受到世界研究者的广泛关注, 中国地表水系统硝酸盐污染情况也不容乐观. 为了解中国地表水硝酸盐分布、来源和转化机制, 本研究系统收集了全国7大地区的71条主要河流硝酸盐数据, 分析了地表水硝酸盐的分布及污染情况, 并且通过硝酸盐氮氧同位素特征值揭示了不同地区、不同流域水体硝酸盐的主要来源. 结果表明, 我国7.83%河流硝酸盐质量浓度超过了标准限值($45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 牡丹江、海河和长江入海口的硝酸盐质量浓度超过 $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 呈现重度污染现象. 中国地表水 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 特征值范围分别为 -23.5‰ ~ 26.99‰ 和 -12.7‰ ~ 83.5‰ . 研究表明: 东北、华中、华东地区地表水硝酸盐主要来源为生活污水, 西北和华北地区地表水硝酸盐主要来源为生活污水、无机化肥和土壤有机质硝化, 西南和华南地区地表水硝酸盐主要来源为无机化肥和生活污水. 通过相关性分析得到中国地表水硝酸盐质量浓度与常住人口、废水排放量、农用氮肥施用折纯量和人均GDP呈正相关关系. 解决污染问题和防止中国地表水进一步污染迫在眉睫, 中国政府出台的新的水十条解决了之前的不足, 但是控制和修复地表水污染还需要几十年的努力. 西北、华北、西南和华南地区不仅要增加城市、县区污水处理厂运行规模, 政府还要控制和管理农业化肥的使用量. 东北、华中和华东地区需要进一步控制点源污染, 减少工业废水和生活污水排放到河流.

关键词: 硝酸盐; 地表水; 分布; 来源; 氮氧同位素

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)04-1594-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.201909078

Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China

ZHANG Xin, ZHANG Yan*, BI Zhi-lei, SHAN Ze-xuan, REN Li-jiang, LI Qi

(Shaanxi Key Laboratory of Earth Surface System and Environmental Carrying Capacity, College of Urban and Environmental Sciences, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: The nitrate pollution of surface water has attracted worldwide attention, and it is not optimistic in China. To identify the distribution, sources, and transformation mechanisms of nitrate in China's surface waters, the nitrate data of 71 major rivers from 7 regions were systematically collected. The spatial distribution of nitrate concentrations in surface water was analyzed, and the main nitrate pollution sources were revealed based on nitrogen and oxygen isotopes of nitrate. The results show that approximately 7.83% of rivers in China exceeded the Chinese drinking water standard for nitrate ($45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). The concentrations of nitrate in Mudanjiang, Haihe River, and the estuary of Yangtze River was even more than $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which indicates a serious pollution phenomenon. The isotopic compositions of surface water in China ranged from -23.5‰ to 26.99‰ for $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ and from -12.7‰ to 83.5‰ for $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$. The main sources of nitrate are domestic sewage in Northeast, Central, and East China, while those are inorganic fertilizers and domestic sewage in Southwest and South China. The nitrate sources of surface water in Northwest and North China are complex, mainly from domestic sewage, inorganic fertilizer, and nitrification of soil organic matter. Through correlation analysis, it is found that the nitrate concentrations of surface water have a positive relationship with population, wastewater discharge, agricultural nitrogen fertilizer application, and GDP per capita in China. It is urgent to solve the problem of pollution and prevent the further pollution of China's surface waters. The new "10-Point Water Plan" issued by the Chinese government solved the previous problems, but it will take decades to control and repair the polluted surface waters. In Northwest, North China, Southwest, and South China, not only the scale of sewage treatment plants in cities and counties should be increased but also the use of agricultural fertilizers should be controlled and managed by the government. Northeast, Central, and East China need to further control point source pollution and reduce the discharge of industrial wastewater and domestic sewage into rivers.

Key words: nitrate; surface water; distribution; source; nitrogen and oxygen isotopes

目前,地表水中的硝酸盐污染仍然是全世界关注的问题. 世界卫生组织规定饮用水的硝酸盐氮质量浓度小于 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[1,2], 但是在近几十年里, 工业和生活废水等点源污染的排放以及农业系统中大量化肥的使用, 导致地表水中硝酸盐质量浓度依然呈现上升趋势, 其污染已经成为全世界面临的主要水环境问题之一^[3-5], 硝酸盐质量浓度的增加对水生生态系统产生严重的影响, 导致水体富营养化、有毒藻华和缺氧^[6]. 此外, 饮用水中的硝酸盐质量浓度

过高会增加高铁血红蛋白血症、糖尿病、自然流产、甲状腺疾病和胃癌等疾病的风险^[7,8]. 因此, 确定硝酸盐来源对于制定有效的氮污染缓解策略和实现水资源的可持续性至关重要.

收稿日期: 2019-09-09; 修订日期: 2019-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41601017); 陕西省高校科协青年人才托举计划项目(20190702)

作者简介: 张鑫(1994~), 男, 硕士, 主要研究方向为地表水硝酸盐溯源及迁移转化规律, E-mail: 819166949@qq.com

* 通信作者, E-mail: yanz@nwu.edu.cn

我国地表水水环境正受到严峻挑战, 水体中的硝酸盐质量浓度偏高是导致水环境恶劣的主要原因之一^[9], 了解硝酸盐污染情况以及判断硝酸盐污染来源是进行污染治理的关键一步. 通常采用统计学手段估算硝酸盐从陆域迁移至水域的量, 即较多地采用水质理化指标、土地利用类型、人口数量、化肥使用量和牲畜数量来估算硝酸盐排放量的方法^[10]. 但这种方法可能存在资料不完善和统计不准确的问题, 而且水体中的硝酸盐有多种来源, 并且硝酸盐在水体中会发生迁移转化, 无法准确判断硝酸盐的真正来源. 目前, 氮氧双稳定同位素示踪技术已广泛应用于氮源污染来源识别和迁移转化过程, 这种方法弥补了统计学手段调查的局限性, 为氮源的污染控制提供重要决策依据. 目前, 研究者已经成功地用氮氧稳定同位素探寻了地表水中硝酸盐的主要来源和硝酸盐迁移转化规律, 比如浙江省的象山湾的海湾水体硝酸盐主要来源于人畜粪便和生活污水, 并且海湾上游和下游由于水体停留时间不同发生的硝化作用程度不同, 影响了水体硝酸盐的空间分布^[11]. 有研究表明, 硝酸盐来源于无机化肥的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 特征值为 $-6\text{‰} \sim 6\text{‰}$, 来源于人畜粪便的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 特征值为 $5\text{‰} \sim 25\text{‰}$, 生活污水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 特征值为 $4\text{‰} \sim 19\text{‰}$, 大气沉降的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 特征值为 $-13\text{‰} \sim 13\text{‰}$, 来自土壤有机质硝化的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 特征值为 $0\text{‰} \sim 8\text{‰}$ ^[12]. 硝酸盐来源于无机化肥的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 特征值为 $17\text{‰} \sim 25\text{‰}$, 人畜粪便的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 特征值为 $5\text{‰} \sim 7\text{‰}$, 生活污水的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 特征值为 $-5\text{‰} \sim 10\text{‰}$, 大气沉降的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 特征值为 $25\text{‰} \sim 75\text{‰}$, 来自土壤有机质硝化的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 特征值为 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$ ^[13, 14].

目前, 有关水体硝酸盐氮氧稳定同位素研究主要针对特定的河流或者某个流域, 并没有从全国尺度分析地表水硝酸盐的质量浓度和来源, 无法全面的了解我国地表水硝酸盐质量浓度现状. 我国每个水系和地理区硝酸盐质量浓度不尽相同, 呈现空间

分布不均的情况. 辽河、海河和黄河中下游硝酸盐质量浓度普遍较高^[15~17], 长江和珠江的硝酸盐质量浓度较低^[18, 19]. 本文从全国尺度出发, 揭示了我国地表水硝酸盐和氮氧同位素分布特征, 分析地区常住人口、废水排放量、农用氮肥施用折纯量、人均 GDP 与硝酸盐质量浓度的相关性, 探讨地表水硝酸盐主要来源、影响因素以及硝酸盐在水体中的迁移转化机制, 以期为我国地表水系统的污染防治提供参考, 并为保护地表水系统和地表水资源化更好地利用提供依据.

1 材料与方法

本文汇总了松花江、海河、珠江、黄河、辽河、长江以及淮河流域地表水硝酸盐和氮氧稳定同位素数据以及各省份常住人口、废水排放量、农用氮肥施用折纯量和人均 GDP. 河流的硝酸盐和氮氧稳定同位素数据来自于近 8 年的 32 篇文献, 各省份常住人口、废水排放量、农用氮肥施用折纯量和人均 GDP 均来自于中华人民共和国国家统计局发布的 2017 年统计资料.

全国硝酸盐分布用 ARCGIS10.2 绘制, 将硝酸盐质量浓度按照污染程度分为 5 级, 依次为 $0 \sim 9.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (优良)、 $10 \sim 19.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (良好)、 $20 \sim 44.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (未受污染但有风险)、 $45 \sim 89.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (一般污染) 和大于 $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (严重污染)^[20]. 各地区和各流域的氮氧同位素箱型图以及氮氧同位素分布用 Origin 2017 绘制. 用 SPSS 将各省份常住人口、废水排放量、农用氮肥施用折纯量、人均 GDP 分别与各省份硝酸盐质量浓度进行相关性分析, 并用 Origin 2017 做出线性拟合.

2 结果与分析

2.1 全国地表水硝酸盐空间分布

全国地表水硝酸盐平均质量浓度为 $15.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1), 超标率为 7.83%, 各地区地表水硝酸盐质量浓度平均值由高至低依次为华东 (24.22

表 1 中国各地区硝酸盐平均值及超标率

Table 1 Average nitrate content and over-standard rate in different regions of China

地区	NO_3^- 平均值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	NO_3^- 样本数/个	NO_3^- 超标数/个	NO_3^- 超标率 ¹⁾ /%
全国	15.35	638	50	7.83
东北地区 ^[16, 21~23]	13.27	161	5	3.10
华北地区 ^[17, 24~27]	20.97	117	16	13.68
西北地区 ^[15, 28~31]	14.82	81	14	17.28
华中地区 ^[18, 28, 32, 33]	12.37	36	2	5.56
西南地区 ^[19, 34~37]	9.85	50	0	0.00
华东地区 ^[11, 28, 32, 38, 39]	24.22	153	12	7.84
华南地区 ^[19, 35, 36]	7.70	40	1	2.50

1) 地表水硝酸盐超标准以我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中 NO_3^- -N 质量浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为标准值 (转化成 NO_3^- 形式为 $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、华北 ($20.97 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、西北 ($14.82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、东北 ($13.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、华中 ($12.37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、西南 ($9.85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和华南地区 ($7.70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。西北地区地表水硝酸盐超标率最高,其次为华北地区,而硝酸盐质量浓度最高的华东地区超标率居中,为 7.84%。华中和华南地区只有一两个样点出现硝酸盐超标现象,西南地区地表水硝酸盐没有出现超标现象。

全国地表水系统硝酸盐质量浓度具有明显的空间差异性。全国地表水硝酸盐质量浓度呈现自西向东逐渐增大,由北至南分布不均的情况(图 1)。我国新疆和西藏两省地表水硝酸盐质量浓度在 $0 \sim 9.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。西北地区东部、华中和西南地区地表水的硝酸盐质量浓度从 $0 \sim 9.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐步增加到 $45 \sim 89.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 这一范围,大部分地区硝酸盐质量浓度在 $10 \sim 49.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,陕西关中地区和重庆南部的武隆区地表水硝酸盐质量浓度超过我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中硝酸盐质量浓度标准限值($45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。东北、华北、华东和华南地区地表水硝酸盐质量浓度由北至南分布不均,黑龙江和吉林两省地表水硝酸盐质量浓度介于 $0 \sim 19.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,而辽宁、北京、天津和河北的地表水硝酸盐质量浓度介于 $20 \sim 89.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,北京城区和河北省涿州市地表水硝酸盐质量浓度超过 $45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。华东地区沿海一带硝酸盐质量浓度高于该地区的其他地方,其硝酸盐质量浓度介于 $20 \sim 49.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

我国地表水系统主要分布在 7 个主要流域,即松花江流域、辽河流域、黄河流域、海河流域、淮河流域、长江流域和珠江流域。表 2 列出了我国 7 个流域的干流以及支流共计 71 条河流的硝酸盐和氮氧同位素值。松花江、长江、淮河和珠江流域地表水硝酸盐质量浓度较低,大部分河段硝酸盐质量浓度介于 $0 \sim 45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。辽河、海河和黄河流域地表水硝酸盐质量浓度较高,大部分河段硝酸盐质量浓度超过 $45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

松花江流域硝酸盐质量浓度总体偏低($3.54 \sim 16.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),松花江干流长春河段的硝酸盐质量浓度高于其他河段,在 $7.78 \sim 13.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。只有松花江的支流牡丹江硝酸盐质量浓度严重超标,达到 $105.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [21]。

辽河流域南部硝酸盐质量浓度高于北部,南部区域的地表水硝酸盐质量浓度在 $10 \sim 49.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 这一范围,北部区域的硝酸盐质量浓度在 $0.01 \sim 3.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。辽河的支流招苏台河上游部分的硝酸盐质量浓度严重超标,达到 $81.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [22]。

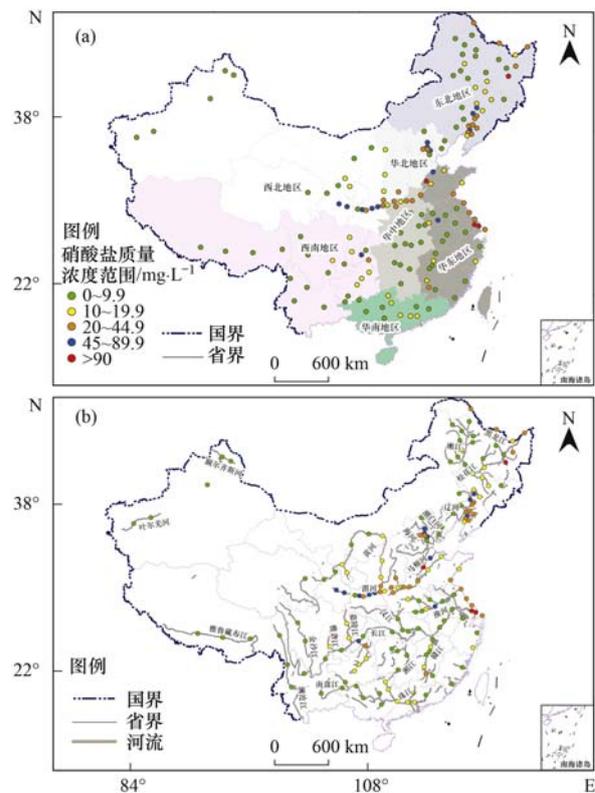


图 1 全国地表水硝酸盐质量浓度分布示意

Fig. 1 Distribution of nitrate concentration in surface waters of China

辽河流域的太子河、浑河硝酸盐质量浓度整体偏高,太子河硝酸盐质量浓度从上游 $11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 到下游升高至 $24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,太子河支流的硝酸盐质量浓度范围在 $9.83 \sim 41.77 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [23],浑河上游硝酸盐质量浓度在 $1.68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,下游硝酸盐质量浓度在 $22.32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,硝酸盐质量浓度升高了 92% 左右,入海河道大辽河在浑河、太子河合流处的硝酸盐质量浓度为 $16.37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

海河流域的潮白河硝酸盐质量浓度空间差异性较大,从上游至下游硝酸盐质量浓度先增大后减小,其质量浓度变化范围在 $9.9 \sim 49.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。海河硝酸盐质量浓度普遍偏高,其平均值为 $66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最高值达到 $309.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,有 16% 的监测点出现超标现象 [17],潮白新河硝酸盐平均质量浓度高于蓟运河,这两条河流的硝酸盐质量浓度平均值分别为 $(9.4 \pm 1.3) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(3.8 \pm 1.2) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

黄河流域上游硝酸盐质量浓度基本小于 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,黄河经过兰州后硝酸盐质量浓度上升至 $1.62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [28],黄河从头道拐至运城这一段硝酸盐质量浓度从 $8.68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至 $36.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [15],河水受到严重污染,原因主要为纳入大量生活污水的汾河在运城汇入黄河,并且运城的人口密度 ($> 180 \text{ 人}\cdot\text{km}^{-2}$) 高于上游的几座城市,其硝酸盐质量浓度为 $36.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,黄河的支流渭河

干流水质硝酸盐整体偏高,硝酸盐质量浓度平均值为 $45.38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最高值达到 $68.64 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [29],整体呈现超标现象. 黄河下游流域硝酸盐质量浓度在 $13.45 \sim 20.64 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间. 山东和河南交界处的黄河干流硝酸盐质量浓度达到了 $25.63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,高于下游均值. 总体来说,黄河流域中下游硝酸盐质量浓度高于上游.

淮河流域整体硝酸盐质量浓度介于 $0.7 \sim 39.71 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,并没有出现超标现象,淮河的两条支流沙河和颍河沿岸地下水水质较差,其沿岸浅层地下水硝酸盐平均值从 20 世纪 60 ~ 80 年代的 $1.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $19.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [32].

长江流域上游攀枝花至宜宾段硝酸盐质量浓度极低,在 $0.25 \sim 1.47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 这一范围,泸州至宜昌段硝酸盐质量浓度有所升高,其硝酸盐质量浓度范围在 $2.65 \sim 5.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,并且该段的支流乌江的硝酸盐质量浓度均值为 $15.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是长江泸州至宜宾段硝酸盐质量浓度升高的原因之一 [18]. 长江

中游硝酸盐质量浓度在 $3.63 \sim 4.64 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,而位于上海的长江入海口的硝酸盐质量浓度非常高并且会出现季节性变动,其全年硝酸盐质量浓度范围在 $50.3 \sim 155.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,春、夏、秋、冬四季硝酸盐质量浓度分别为 $103.6 \sim 155.9$ 、 103.3 、 $61.2 \sim 70.4$ 和 $50.3 \sim 67.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [33].

珠江流域其中上游的硝酸盐质量浓度在 $7.13 \sim 12.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,西江北边支流漓江和桂江上游硝酸盐质量浓度偏高,漓江源头处硝酸盐质量浓度在 $2.16 \sim 3.32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,而往南在桂林处硝酸盐质量浓度升高至 $14.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [19]. 漓江水入桂江后硝酸盐质量浓度有所下降,在 $4.69 \sim 7.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 这一范围 [34]. 珠江流域下游的珠江、北江、东江硝酸盐质量浓度均值分别为 (3.20 ± 2.65) 、 (2.13 ± 0.54) 和 $(2.4 \pm 0.95) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,只有珠江水体硝酸盐超标率为 1.2% [35],其余河流并未超标. 整个流域硝酸盐质量浓度整体偏低,达标率较高,水质较好.

表 2 不同流域硝酸盐及氮氧同位素特征值

Table 2 Nitrate and nitrogen and oxygen isotope values in different watersheds

流域	河流	$\text{NO}_3^- / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^- / \text{‰}$			$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- / \text{‰}$			超标率 / %
		最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	
松花江流域 [21]	松花江	3.54	8.54	6.78	4.30	8.70	6.98	-4.00	3.60	0.98	0.00
	第二松花江	5.22	16.60	11.06	0.90	9.60	7.23	-0.70	9.60	4.55	0.00
	嫩江	0.05	1.27	0.49	1.50	5.60	3.51	-3.7	4.00	2.75	0.00
	拉林河	4.78	4.78	4.78	9.60	9.60	9.60	-6.00	-6.00	-6.00	0.00
	呼兰河	11.50	11.50	11.50	3.20	3.20	3.20	-3.20	-3.20	-3.20	0.00
	蚂蚁河	0.16	0.16	0.16	2.20	2.20	2.20	11.00	11.00	11.00	0.00
	牡丹江	1.81	105.80	29.07	6.80	18.50	10.50	1.00	6.70	3.88	25.00
	倭肯河	0.80	0.80	0.80	7.30	7.30	7.30	-1.70	-1.70	-1.70	0.00
	巴佩河	4.43	4.43	4.43	4.40	4.40	4.40	1.60	1.60	1.60	0.00
	汤旺河	0.85	2.11	1.48	6.20	7.90	7.05	0.20	0.30	0.25	0.00
	安邦河	20.90	20.90	20.90	0.30	0.30	0.30	-2.10	-2.10	-2.10	0.00
	辉发河	17.60	17.60	17.60	5.40	5.40	5.40	1.70	1.70	1.70	0.00
	饮马河	4.82	4.82	4.82	4.30	4.30	4.30	0.60	0.60	0.60	0.00
	科洛河	0.14	1.61	0.88	4.70	4.70	4.70	-4.40	-4.40	-4.40	0.00
	甘河	0.34	0.95	0.65	1.30	11.70	6.50	-2.00	-2.30	-2.15	0.00
	纳谟尔河	0.48	1.01	0.75	2.30	2.30	2.30	-1.20	2.10	0.45	0.00
	诺敏河	1.73	1.73	1.73	11.20	11.20	11.20	0.00	0.00	0.00	0.00
阿伦河	3.69	3.69	3.69	1.80	1.80	1.80	0.00	0.00	0.00	0.00	
雅鲁河	1.05	1.05	1.05	7.40	7.40	7.40	2.50	2.50	2.50	0.00	
罕达罕河	7.07	7.07	7.07	8.50	8.50	8.50	3.10	3.10	3.10	0.00	
整个流域	0.05	105.8	11.43	0.30	18.50	6.27	-6.00	11.00	3.18	9.43	
海河流域 [17, 24 ~ 27, 36]	潮白河	9.40	44.00	26.70	6.50	23.90	12.78	-5.30	19.00	7.88	0.00
	海河	5.20	309.70	66.00	-23.50	23.90	5.03	-12.70	39.20	11.60	16.00
	蓟运河	2.60	5.00	3.80	4.80	6.40	5.60	0.50	3.50	2.00	0.00
	北运河	6.27	37.63	14.69	3.00	26.99	18.82	-9.12	5.53	3.13	0.00
	整个流域	2.60	309.70	22.96	-23.50	26.90	16.28	-12.70	39.20	5.05	10.14
珠江流域 [19, 34 ~ 37]	南盘江	10.27	12.22	11.25	7.69	8.27	7.98	1.06	2.54	1.80	0.00
	北盘江	10.41	12.84	11.63	6.21	7.45	6.83	1.28	1.88	1.58	0.00
	洪水河	7.04	10.41	7.94	7.12	8.60	8.07	1.34	3.29	2.27	0.00
	柳江	4.87	6.73	5.80	8.43	11.97	10.20	3.71	4.30	4.01	0.00
	黔江	6.11	6.60	6.36	6.79	9.58	8.19	2.89	3.15	3.02	0.00
	郁江	7.13	7.40	7.26	7.78	8.19	7.99	0.73	2.23	1.48	0.00

续表 2

流域	河流	NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹			δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ /‰			δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻ /‰			超标率 /%
		最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	
珠江流域 ^[19, 34-37]	浔江	7.09	7.13	7.11	6.30	7.86	7.08	1.67	3.21	2.44	0.00
	桂江	4.69	7.13	5.91	8.27	8.52	8.40	4.08	4.47	4.28	0.00
	西江	5.45	5.49	5.47	6.95	7.69	7.32	1.67	2.16	1.92	0.00
	漓江	3.32	14.35	7.19	2.92	4.86	3.91	8.33	9.96	9.13	0.00
	九龙江	5.71	17.94	8.18	-0.19	7.92	5.00	/	/	/	0.00
	整个流域	3.32	17.94	7.58	-0.19	11.97	6.88	0.73	9.96	4.31	0.00
黄河流域 ^[15, 28, 29, 31]	黄河	2.08	36.21	16.41	-1.40	12.90	7.26	-3.38	4.70	-0.49	0.00
	汾河	28.64	37.14	32.89	-1.30	4.50	1.60	-9.00	-3.30	-6.15	0.00
	渭河	13.14	68.64	45.38	0.90	23.70	10.71	-17.00	-2.50	-9.75	35.00
	伊洛河	14.32	24.30	19.31	7.50	10.90	9.20	-0.10	0.20	0.05	0.00
	沁河	24.61	24.61	24.61	10.30	10.30	10.30	0.70	0.70	0.70	0.00
	沂河	9.52	14.97	11.49	1.30	9.20	5.25	/	/	/	0.00
	涝河	6.78	9.61	7.81	2.90	11.10	5.40	/	/	/	0.00
	德惠新河	25.29	59.25	48.70	/	/	/	/	/	/	4.00
整个流域	2.08	68.64	19.84	-1.40	23.70	7.26	-17.00	4.70	-0.96	14.10	
辽河流域 ^[16, 22, 23]	老哈河	3.17	3.17	3.17	7.90	7.90	7.90	-2.90	-2.90	-2.90	0.00
	西辽河	1.02	1.92	1.47	-1.30	2.30	0.50	-3.9	3.40	0.25	0.00
	东辽河	3.71	5.16	4.43	4.50	7.40	5.95	2.50	2.90	2.70	0.00
	招苏台河	81.84	81.84	81.84	9.90	9.90	9.90	-0.90	-0.90	-0.90	100.00
	清河	11.28	29.70	20.49	8.40	9.90	9.15	7.50	8.30	7.90	0.00
	辽河	3.29	19.65	12.16	8.20	10.80	9.54	-4.20	7.00	3.85	0.00
	绕阳河	0.64	6.94	3.79	11.90	12.30	12.10	-5.70	7.50	0.90	0.00
	太子河	15.81	24.02	20.15	8.30	10.80	9.50	2.40	2.90	2.60	0.00
	浑河	1.69	22.32	10.24	9.00	12.30	11.10	-2.10	9.60	3.43	0.00
	大辽河	16.37	20.52	18.45	10.40	20.10	15.25	-0.90	9.40	4.25	0.00
	大凌河	4.17	13.02	8.59	11.70	13.90	12.80	4.40	7.20	5.80	0.00
	菜河	29.33	29.33	29.33	10.40	10.40	10.40	9.70	9.70	9.70	0.00
	整个流域	0.64	81.84	14.11	-1.30	20.10	9.60	-5.70	9.70	4.35	2.50
长江流域 ^[18, 33, 38, 39]	金沙江	1.48	4.70	3.13	12.10	12.50	12.35	9.10	10.80	9.93	0.00
	嘉陵江	3.95	4.01	3.98	10.90	11.40	11.15	7.50	11.20	9.35	0.00
	长江	2.59	5.15	3.80	7.30	12.90	10.10	2.70	11.20	7.00	0.00
	岷江	5.49	5.49	5.49	9.70	9.70	9.70	9.20	9.20	9.20	0.00
	乌江	5.87	31.62	15.45	3.01	11.10	7.07	0.94	8.89	4.09	0.00
	三峡水库	3.14	4.75	3.95	8.90	9.10	9.00	4.70	6.80	5.75	0.00
	沅江	2.60	2.60	2.60	11.20	11.20	11.20	7.10	7.10	7.10	0.00
	资水	3.47	3.47	3.47	9.90	9.90	9.90	7.40	7.40	7.40	0.00
	湘江	4.99	4.99	4.99	9.00	9.00	9.00	6.30	6.30	6.30	0.00
	洞庭湖	3.71	3.71	3.71	7.70	7.70	7.70	3.80	3.80	3.80	0.00
	汉江	2.54	2.80	2.67	9.50	10.00	9.75	3.60	4.00	3.80	0.00
	赣江	11.60	20.19	15.85	-1.31	9.90	7.00	5.60	7.60	6.60	0.00
	长江入海口	37.20	155.90	89.49	1.60	4.00	3.14	/	/	/	75.00
整个流域	1.48	155.90	20.17	1.60	12.90	8.40	0.94	11.20	6.27	16.33	
淮河流域 ^[32]	淮河	0.70	39.71	10.16	/	/	/	/	/	/	0.00

1) “/”表示没有相关数据

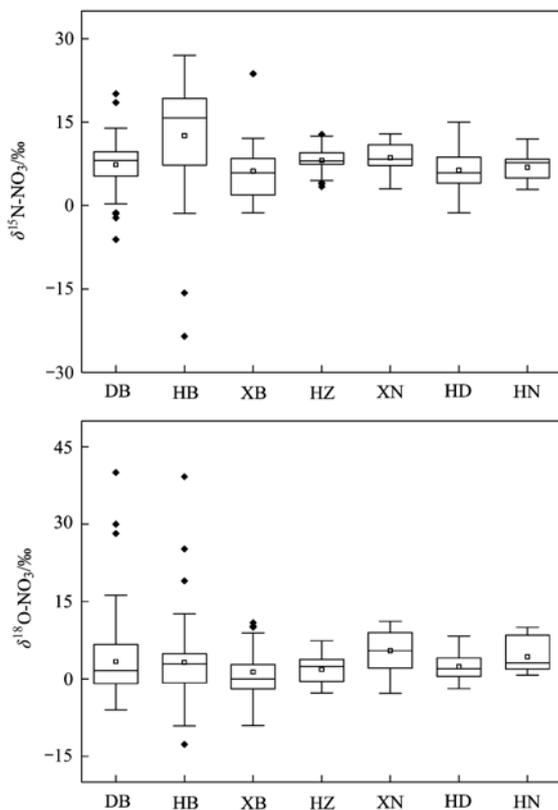
2.2 全国地表水氮氧同位素特征

图 2 表示我国 7 大地区地表水硝酸盐的 δ¹⁵N-NO₃ 和 δ¹⁸O-NO₃ 同位素组成。δ¹⁵N-NO₃ 特征值范围从 -23.5‰~26.99‰ (n=325, 平均值为 8.09‰, 中位数为 7.88‰), δ¹⁸O-NO₃ 特征值范围从 -12.7‰~83.5‰ (n=295, 平均值为 4.24‰, 中位数为 2.9‰)。

华北地区 δ¹⁵N-NO₃ 特征值的范围和平均值在 7 大地区中最高, 其值为 -23.5‰~26.99‰, 平均值为

12.57‰ (n=48)。华中和西南地区 δ¹⁵N-NO₃ 特征值的范围相似, 特征值的范围分别为 3.4‰~12.8‰和 3.01‰~12.9‰, 平均值分别为 8.1‰ (n=36) 和 8.59‰ (n=44)。东北地区 δ¹⁵N-NO₃ 特征值范围从 -6.1‰~20.1‰, 平均值为 7.36‰ (n=83)。西北、华东和华南地区 δ¹⁵N-NO₃ 特征值较低并且有相似的范围, 其值分别为 -1.3‰~23.7‰、-0.19‰~15‰和 2.92‰~11.97‰, 平均值分别为 6.19‰ (n=34)、6.51‰ (n=45) 和 6.88‰ (n=36)。

东北地区 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 特征值相较于其他地区变化范围最大,特征值较高,其值为 $-5.7\text{‰}\sim 83.5\text{‰}$,平均值为 6.93‰ ($n=83$). 其次为华北地区,其 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 特征值范围为 $-12.7\text{‰}\sim 39.2\text{‰}$,平均值为 3.19‰ ($n=48$). 西南、华东和华南地区 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 特征值范围相似并且比东北和华北地区低,特征值范围分别为 $-2.8\text{‰}\sim 11.2\text{‰}$ 、 $-1.9\text{‰}\sim 8.3\text{‰}$ 和 $0.73\text{‰}\sim 9.96\text{‰}$,平均值分别为 5.46‰ ($n=44$)、 2.38‰ ($n=31$) 和 4.31‰ ($n=36$). 西北和华中地区 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 特征值范围是这 7 个地区中最低的,并且西北和华中地区 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 特征值范围也较为相似,分别为 $-9\text{‰}\sim 10.9\text{‰}$ 和 $-2.7\text{‰}\sim 7.4\text{‰}$,平均值分别为 1.94‰ ($n=33$) 和 1.85‰ ($n=36$).



框的上下边缘表示所有数据的 25% 和 75%; 上下条形表示所有数据的 1.5IQR 的范围; 框外的点表示异常值; 框内的横线和空心点表示中位线和均值; DB 表示东北地区; HB 表示华北地区; XB 表示西北地区; HZ 表示华中地区; XN 表示西南地区; HD 表示华东地区; HN 表示华南地区

图 2 我国不同地区地表水硝酸盐氮氧同位素箱型图

Fig. 2 Nitrate nitrogen and oxygen isotope box maps of surface water in different areas of China

图 3 表明不同流域氮氧同位素的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 同位素组成. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 的值为 $-1.4\text{‰}\sim 26.99\text{‰}$ ($n=257$, 平均值为 8.66‰ , 中位数为 8.27‰), $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 的值为 $-9.12\text{‰}\sim 28.2\text{‰}$ ($n=241$, 平均值为 3.09‰ , 中位数为 2.5‰).

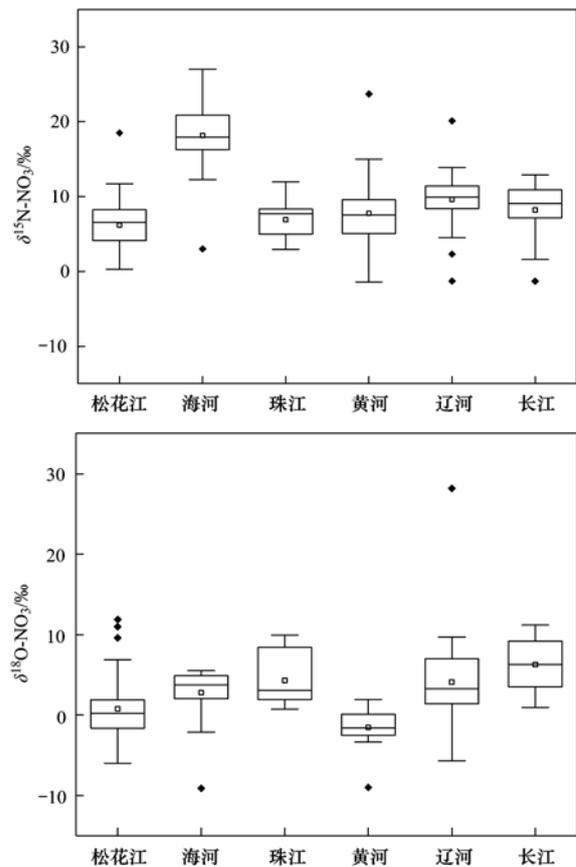


图 3 我国不同流域地表水氮氧同位素箱型图

Fig. 3 Nitrate nitrogen and oxygen isotope box maps of surface water in different watersheds in China

海河流域 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 特征值的范围和平均值在各流域中最高, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 的特征值范围为 $3\text{‰}\sim 26.99\text{‰}$, 平均值为 18.16‰ ($n=25$). 黄河和辽河流域 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 特征值的范围较为相似, 其特征值范围分别为 $-1.4\text{‰}\sim 23.7\text{‰}$ 和 $-1.3\text{‰}\sim 20.1\text{‰}$, 平均值分别为 7.74‰ ($n=60$) 和 9.6‰ ($n=34$). 珠江和长江流域 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 特征值的范围相近, 范围分别为 $2.92\text{‰}\sim 11.97\text{‰}$ 和 $1.6\text{‰}\sim 12.9\text{‰}$, 平均值分别为 6.88‰ ($n=36$) 和 8.4‰ ($n=50$). $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 平均值最低的是松花江流域, 为 6.17‰ ($n=52$), 特征值范围从 $0.3\text{‰}\sim 18.5\text{‰}$.

长江流域 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 特征值范围和平均值最大, 从 $0.94\text{‰}\sim 11.2\text{‰}$, 平均值为 6.27‰ ($n=42$). 珠江和辽河流域 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 特征值比长江流域低, 其特征值范围分别为 $0.73\text{‰}\sim 9.96\text{‰}$ 和 $-5.7\text{‰}\sim 28.2\text{‰}$, 平均值分别为 4.31‰ ($n=36$) 和 4.35‰ ($n=34$). 海河流域 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 特征值从 $-9.12\text{‰}\sim 5.53\text{‰}$, 平均值为 2.78‰ ($n=25$). 松花江和黄河流域 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 特征值范围和平均值较为接近, 并且比其他流域都低, 其特征值范围分别为 $-6\text{‰}\sim 11.9\text{‰}$ 和 $-9\text{‰}\sim 7.83\text{‰}$, 平均值分别为 0.76‰ ($n=52$) 和 -0.51‰ ($n=60$).

总体而言,硝酸盐氮氧同位素的范围表明我国不同地区、不同流域地表水硝酸盐来源多种多样,并不是单一的主导来源。

3 讨论

3.1 地表水硝酸盐空间变化的影响因素

地表水中的硝酸盐质量浓度会受到多种因素影响,包括地表径流流量的增加或减少,土地利用类型的变化,人类生产生活剧烈程度等。有研究指出地表水硝酸盐的质量浓度与土地利用类型有较强的相关关系^[40],土地利用可以反映人类活动的强弱,可以直接或间接影响地表水的水质^[41]。流域林地和草地与水体硝酸盐质量浓度呈负相关,而农田和居住用地与水体硝酸盐质量浓度呈正相关^[30],并且研究表明农田和城市地区向地表水输出的硝酸盐要比林地和草地多得多^[42]。本文利用人类生产生活中的常住人口、废水排放量、农用氮肥施用折纯量和人均 GDP 这 4 种人为制约因素,来探寻人类生产生活对地表水硝酸盐质量浓度的影响。

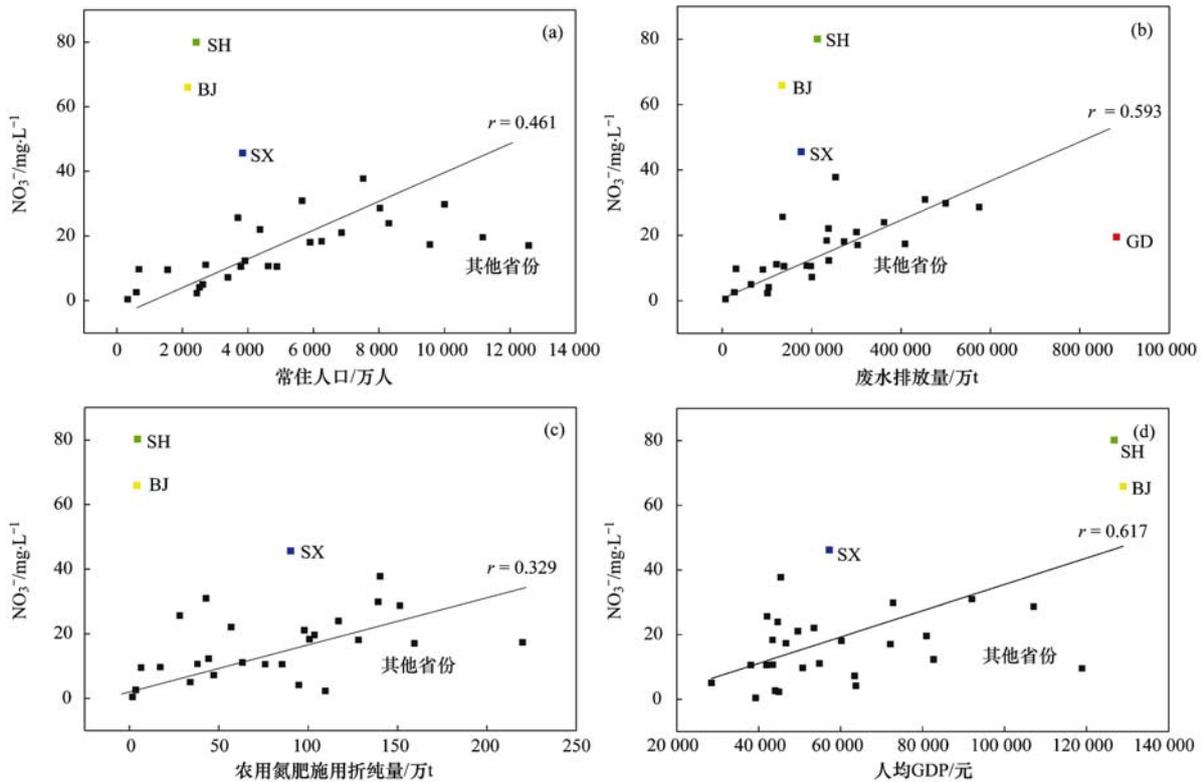
人口密集、人类活动剧烈的城镇,产生大量含氮的生活污水和工业废水排入河流中,进而对地表水硝酸盐质量浓度有很大的影响^[43,44]。线性拟合的结果也很好描述了这一结论[图 4(a)和图 4(b)]。本研究中,常住人口和硝酸盐质量浓度呈现正相关性,除陕西、北京和上海这 3 个地区较为特殊之外,其余各省地表水硝酸盐质量浓度随着人口的增加而增加,呈现出“L”型的增长趋势[图 4(a)],表明人口越多、人类活动越剧烈的地区,水体中硝酸盐质量浓度越高。随着废水排放量的增加,硝酸盐质量浓度也逐步升高,表明废水排放量与硝酸盐质量浓度呈现正相关[图 4(b)]。在研究区域中,广东、北京、上海和陕西废水排放量较高。其中,广东省的废水排放量是所有省份中最高的,为 882 020.48 万 t,而其硝酸盐质量浓度平均值较低($19.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),这可能与本流域地表水较强的反硝化作用及有效地废水治理措施有关^[36],Ye 等^[37]的研究也指出广东地区地表水硝酸盐来源中的污水排放贡献率只有 19% 左右,与本研究结果相符合。北京和上海虽然常住人口不高,但流动人口数量巨大,大量生活污水排入北京市内的主要河流,导致河流出现超标现象^[17]。上海地表水硝酸盐质量浓度较高值出现在长江河口,最高值达到 $152.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,原因在于生活污水、大气沉降对硝酸盐的输入,以及长江河口受到近海的影响,导致水体发生强烈地硝化作用,进而引起硝酸盐质量浓度的升高^[33],这是上海地表水硝酸盐质量浓度过高的主要原因。本研究中,陕西省废水排放量较

低,但该省硝酸盐质量浓度偏高[图 4(b)],其主要原因可能是存在大量废水偷排漏排现象、土壤有机质的硝化和无机化肥的大量使用^[30]。

各省份的农用氮肥施用折纯量与地表水硝酸盐质量浓度呈现弱相关关系,随着农用氮肥施用折纯量逐渐增大,地表水硝酸盐质量浓度总是在 $0 \sim 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 这一范围上下浮动[图 4(c)]。然而,农用氮肥施用折纯量较小的个别省份或直辖市,其硝酸盐质量浓度却很高。比如北京市的农用氮肥施用折纯量为 3.8 万 t,而硝酸盐质量浓度高达 $66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明其硝酸盐的污染来源并非农业面源污染。Peters 等^[17]和 Li 等^[24]的研究发现北京城区地表水硝酸盐主要来源为城市污水排放,其雨季的氮氧同位素值揭示有多种次要来源。北京城区地表水雨季的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 的特征值分别为 $-15.7\text{‰} \sim 23.9\text{‰}$ 和 $-5.3\text{‰} \sim 39.2\text{‰}$,旱季的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 的特征值分别为 $-23.5\text{‰} \sim 32\text{‰}$ 和 $-12.7\text{‰} \sim 25.2\text{‰}$,表明其地表水硝酸盐次要来源还包括大气沉降和土壤有机质硝化作用。农用氮肥施用折纯量在 100 ~ 200 万 t 的省份,其硝酸盐质量浓度基本在 $20 \sim 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,硝酸盐质量浓度并没有随着氮肥用量的增多而显著升高,而是保持在一定的范围内上下波动。结合本研究中表 2 和图 2 中氮氧同位素特征值发现西北地区、西南地区各省份地表水硝酸盐主要来源为无机化肥,说明农用氮肥的使用是以农业为主要产业的地区地表水硝酸盐的主要来源。

各个省份人均 GDP 与地表水硝酸盐质量浓度呈现中度线性相关关系,随着人均 GDP 的增加,硝酸盐质量浓度也随之升高[图 4(d)],经济欠发达地区和经济发达地区因产业结构不同,硝酸盐污染来源也不尽相同。西北地区、西南地区和东北地区以第一产业和二产业为主^[45~47],其硝酸盐主要来源为人畜粪便和生活废水、土壤有机质硝化以及无机化肥(图 5)。华北地区、华东地区和华南地区以第三产业为主^[45~47],第二产业为辅,其硝酸盐主要来源为生活污水和人畜粪便和生活污水(图 5)。

综上,从以上分析得出地表水硝酸盐质量浓度会受到地区人口、废水排放量、农用氮肥使用量和人均 GDP 的影响,这 4 个因素均与硝酸盐质量浓度呈现正相关,即硝酸盐质量浓度随着地区人口、废水排放量、农用氮肥使用量和人均 GDP 增加而增加。因此,在研究我国地表水系统硝酸盐来源时,必须综合考虑各个地区人为控制因素对地表水硝酸盐污染的贡献率,这是未来我国各地区硝酸盐污染来源研究的重点,同时也对各地政府部门制定相关调控政策有参考作用。



当 r 值为 ± 0.7 或更大时, 两个变量高度相关, 即强相关; 当 r 值在 $\pm 0.5 \sim \pm 0.7$ 之间时, 两个变量中度相关; 当 r 值在 $\pm 0.3 \sim \pm 0.5$ 之间时, 两个变量弱相关; 当 r 值低于 ± 0.3 时, 说明两个变量之间几乎不存在相关关系;

SH 表示上海; BJ 表示北京; SX 表示陕西; GD 表示广东

图 4 各省份硝酸盐质量浓度与常住人口、废水排放量、农用氮肥施用折纯量和人均 GDP 线性拟合

Fig. 4 Linear fitting of nitrate content with resident population, wastewater discharge, agricultural nitrogen fertilizer application and GDP per capita in each province

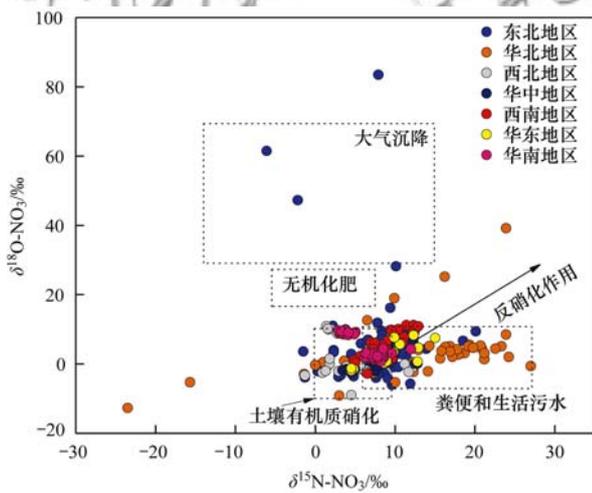


图 5 不同地区地表水硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的特征值分布

Fig. 5 Distribution of characteristic values of nitrate $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in surface waters of different areas

3.2 不同流域地表水硝酸盐来源与转化机制

地表水硝酸盐来源多样, 并非单一来源. 自然来源包括大气沉降、土壤有机质硝化, 人为来源包括生活污水和人畜粪便、无机化肥. 人为来源是地表水硝酸盐的主要来源, 城镇的人口数量、化肥使用量、废

水排放反映了人类活动的剧烈程度, 从而影响地表水硝酸盐质量浓度的变化^[48, 49]. 硝酸盐反硝化作用是指在厌氧或缺氧条件下, 硝酸盐在反硝化细菌的作用下, 转化成亚硝酸盐. 地表水水体溶解氧含量充足, 基本不会发生硝酸盐的反硝化作用^[50]. 因此, 可以研究硝酸盐氮氧同位素的特征值从而确定地表水硝酸盐的污染来源. 我国各地区地表水大部分是以河流、湖泊和水库等形式存在, 在本研究中 6 个主要流域硝酸盐氮氧同位素特征值大部分落在土壤有机质硝化、人畜粪便和生活污水这两个范围中.

松花江、海河和珠江流域地表水氮氧同位素特征值主要分布在土壤有机质硝化和生活污水以及人畜粪便这一范围(图 6). 松花江流域地表水硝酸盐氮氧同位素特征值中 35% 的样本在土壤有机质硝化的范围内, 30% 的样本在人畜粪便及生活污水与土壤有机质硝化相交的范围内, 仅 9% 的样本在人畜粪便和生活污水范围内, 表明该流域硝酸盐污染的主要来源为土壤有机质硝化, 次要来源为无机化肥、人畜粪便和生活污水. Yue 等^[21] 的研究也发现松花江流域上游硝酸盐主要来源为土壤有机质硝化, 松花江流域中下游硝酸盐主要来源于无机化肥

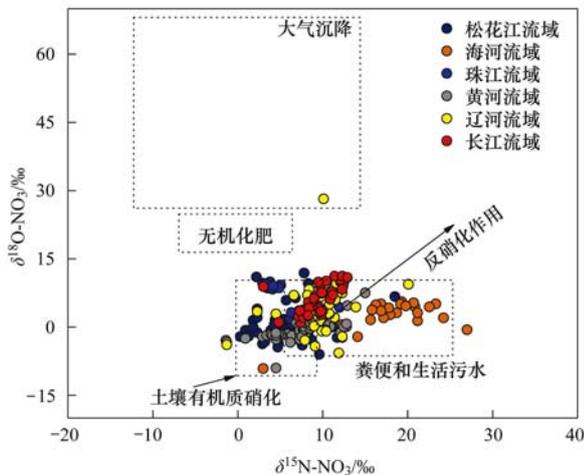


图6 不同流域地表水硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 的特征值分布

Fig. 6 Distribution of characteristic values of nitrate $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ in surface waters of different watersheds

和生活污水,次要来源为土壤有机质硝化.而在枯水期,该流域硝酸盐主要来源于土壤有机质硝化和生活污水.松花江最大支流嫩江硝酸盐含量较低,嫩江周围覆盖着大量林地,这与河流受到自然的反硝化作用有很大关系.

海河流域硝酸盐氮氧同位素值集中在人畜粪便和生活污水特征值范围中,其上游及中游硝酸盐质量浓度分别为 $(9.4 \pm 3) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(5.2 \pm 0.8) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 的特征值分别为 $0.5\text{‰} \pm 0.5\text{‰}$ 、 $5.5\text{‰} \pm 1.9\text{‰}$ 和 $0.1\text{‰} \pm 0.4\text{‰}$ 、 $1.2\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$ ^[25],据此可判断海河上游硝酸盐主要来源可能为无机化肥、大气沉降和土壤有机质硝化,而中游硝酸盐主要来源为土壤有机质硝化、人畜粪便以及生活污水,这与Liu等^[26]的研究结果相一致.海河下游入海口的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 的特征值分别为 8‰ 和 5.8‰ ^[25],该值与海洋氮氧同位素特征值较为接近,说明海河下游尾端和海口出现了海水倒灌的现象^[25].

珠江流域的硝酸盐氮氧同位素值中20%的样本集中在土壤有机质硝化范围中,特征值大部分集中在人畜粪便和生活污水这两个范围中.珠江流域上游桂林地区硝酸盐质量浓度较高为 $14.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[34].桂林市人口为534万,第一产业为农林牧渔业,生活污水排放量和化肥使用量偏高,这可能是桂林地区地表水硝酸盐质量浓度偏高的主要原因.桂林东区属于城市郊区,主要以养殖业、种植业和手工业为主,该地区地下水硝酸盐主要来源为家畜粪便及生活废水,也有少部分的无机化肥和土壤有机质氮硝化的混合.漓江水入桂江后硝酸盐质量

浓度有所下降,在 $4.69 \sim 7.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,漓江和桂江的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 的特征值范围分别为 $3.91\text{‰} \sim 9.13\text{‰}$ 和 $8.4\text{‰} \sim 4.28\text{‰}$ ^[34],其硝酸盐主要来源可能为生活污水和无机化肥.Chen等^[36]和Ye等^[37]的研究揭示了珠江中下游水体硝酸盐主要来源为生活污水和人畜粪便,特别是广州、东莞和深圳等地的污水处理厂直接排放是硝酸盐主要污染源,虽然有大量的硝酸盐输入,但是珠江中下游水体硝酸盐质量浓度全年没有出现超标现象,主要原因在于枯水期水体发生强烈地反硝化现象,丰水期大量降雨以及较弱的反硝化现象对硝酸盐产生稀释和降低的作用^[36,37].

图6中的黄河、辽河和长江流域硝酸盐氮氧同位素特征值分布的较为分散.黄河流域氮氧同位素值有52%的样本集中在人畜粪便和生活污水范围中,有18%的样本集中在土壤有机质硝化中,27%的样本集中在人畜粪便及生活污水和土壤有机质硝化相交区域.黄河流域的陕西关中地区地表水硝酸盐质量浓度较高,有35%的样本超标.陕西关中地区人口稠密,不仅产生大量的生活污水,也会有土壤中的无机化肥通过雨水径流或者下渗进入河流和地下水,导致水体硝酸盐质量浓度偏高.当到达潼关处,该处的硝酸盐质量浓度升高并且硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 的特征值分别为 12.1‰ 和 -1.2‰ ^[15],其硝酸盐主要来源可能为生活污水和人畜粪便.山东和河南交界处这一段黄河干流硝酸盐质量浓度达到了 $25.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,高于下游均值.Wang等^[31]的研究指出该处河段硝酸盐主要来源于周边县区农田的硝酸氮肥和氨氮肥,土壤中有机的硝化作用较为强烈,并且城镇生活污水和工业废水也是导致该河段硝酸盐质量浓度增高的原因之一.总体而言,黄河流域硝酸盐主要来源为人畜粪便及生活污水和土壤有机质硝化.

辽河流域是重要的工业区,源头部分水体受到的人为影响较小,水质良好,到了中下游地区,随着地区城镇化、工业化、农业化发展加剧,导致河流水质受到影响,污染较为严重.其支流招苏台河上游部分的硝酸盐质量浓度严重超标,达到 $81.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 的特征值分别为 9.9‰ 和 -0.9‰ ,主要原因是生活污水直接由排水管网汇入招苏台河,引起河流硝酸盐质量浓度升高^[22].辽河流域的太子河和浑河 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ 的特征值范围分别为 $8.3\text{‰} \sim 12.3\text{‰}$ 和 $-2.1\text{‰} \sim 2.5\text{‰}$ ^[22],硝酸盐的主要来源可能为生活污水.Yue等^[22]的研究指出太子河流域硝酸盐质量浓度偏高的另一原因可能为高浓度的矿井排水输

入. 图 6 显示, 辽河流域的氮氧同位素值只有个别数值在土壤有机质硝化和大气沉降氮氧同位素值范围内, 而大部分点都集中在人畜粪便和生活污水这一特征值范围, 说明辽河流域硝酸盐主要来源为人畜粪便和大量生活污水的汇入.

长江流域中上游硝酸盐质量浓度较低, 而入海口硝酸盐质量浓度极高并且出现季节性变动, 其全年硝酸盐质量浓度范围在 $50.3 \sim 155.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 春、夏、秋、冬四季硝酸盐质量浓度分别为 $103.6 \sim 155.9$ 、 103.3 、 $61.2 \sim 70.4$ 和 $50.3 \sim 67.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 可以看出冬季的硝酸盐质量浓度低于其他季节, 而春季的硝酸盐质量浓度最高, 其原因可能为亚热带季风气候和潮汐的影响, 而强烈地硝化作用和海水倒灌也是出现季节变动的原因. 长江口硝酸盐主要来源可能为生活污水和大气沉降, 而长江流域中上游硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的特征值范围分别为 $7.3\% \sim 9.8\%$ 和 $2.4\% \sim 4.2\%$ ^[18], 主要来源为人畜粪便和生活污水(图 6). 总而言之, 长江流域硝酸盐主要来源为生活污水和人畜粪便, 次要来源为土壤有机质硝化和大气沉降.

综上, 海河流域相较于其他流域的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值高, 该流域的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 特征值基本在人畜粪便这一范围, 有少部分在有机质硝化这一范围, 海河流域的北运河其硝酸盐主要来源为硝化作用引起的硝酸盐质量浓度升高^[24], 而其他流域的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值落在生活污水、土壤有机质硝化和人畜粪便这 3 个范围. 珠江流域、长江流域和辽河流域的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 特征值较为相似($0\% \sim 10\%$), 这 3 个流域硝酸盐主要来自人畜粪便、生活污水以及土壤有机质硝化. 黄河流域的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值最低, 特征值范围为 $-9\% \sim 7.5\%$ ($n = 55$), 平均值为 -0.51% , 其硝酸盐的来源主要是生活污水和土壤有机质硝化. 硝酸盐氮氧同位素特征值的分布变化表明, 我国 6 个主要流域硝酸盐来源是多种多样的, 并会出现不同来源的相互混合.

中国地表水硝酸盐污染的主要来源包括城镇生活污水排放、工业废水排放、土壤有机质硝化以及无机化肥的使用^[51]. 广泛存在的硝酸盐污染在很大程度上与生活污水面源排放污染有关, 并且工业污染的非点源排放对地表水水质也产生较重的影响. 虽然近年来政府相关部门对工业废水排放监管力度增大, 但无法避免的是仍然有部分工业企业进行废水偷排现象^[51, 52]. 在农林畜牧业为主要产业的地区, 无机化肥的使用也是地表水硝酸盐污染的重要来源, 这在西北地区、东北地区和华北平原等地表现得尤为显著. 我国耕地单位面积化肥和农药的平均用量分别是世界平均水平的 2.8 倍和 3 倍^[53]. 由于

土壤耕作而导致的有机硝酸盐矿化也是农林畜牧业地区地表水硝酸盐的来源之一^[54-56].

值得注意的是, 硝酸盐在水体和土壤中的转化对地表水硝酸盐质量浓度高低也产生影响. 水体中硝酸盐反硝化作用的进行会降低硝酸盐质量浓度, 使得嫩江硝酸盐质量浓度较低^[21]. 然而, 地表水水体反硝化作用较弱, 对地表水硝酸盐质量浓度的影响甚微^[27]. 相反地, 地表水水体发生硝化作用的概率更高, 是大部分河流硝酸盐的来源之一. 土壤中有有机质的硝化作用、矿化作用会引起土壤中硝酸盐质量浓度升高^[57-59], 高浓度的硝酸盐随着地表径流或者地下渗滤进入河流、地下水中, 引起水体中的硝酸盐质量浓度升高, 这也是上海市的长江口附近水体的硝酸盐质量浓度严重超标的主要原因^[38, 39].

总体而言, 城市人口和生活污水的不断增加, 以及农用化肥的大量使用对地表水硝酸盐污染产生极大影响. 快速城市化带来了许多新的污染挑战, 例如需要收集和处理不断增加的城市污水, 以及由于城市扩张和土壤污染造成的耕地流失.

4 建议

(1) 运用新技术新方法进行硝酸盐溯源研究, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{11}\text{B}$ 可以联合氮氧双同位素进行硝酸盐来源更精确的分析, 也可以将氮氧双同位素与 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 这 3 种卤化物相结合来区分硝酸盐的来源. 作为进一步评价硝酸盐污染来源依据.

(2) 进行点源污染和面源污染双重控制, 加强点源污染的监管和执法手段, 杜绝部分企业的偷排漏排现象. 各地政府协调和控制农业化肥的使用量, 从而减少废水排放到河流.

(3) 各个地区还要增加污水处理厂运行规模, 中小城市和县区仍然缺乏完善的污水处理企业. 首先采用雨污分流, 减少污水处理厂负荷, 其次强化污水处理厂一级处理, 对二级处理生化处理阶段进行创新, 如运用光合细菌, 光合细菌富含不同种类维生素及蛋白质, 不存在污泥处置的情况, 日、美以及欧洲国家已经推广运用.

(4) 我国目前对西部地区地表水污染问题所作的研究较少, 未来应该针对该地区地表水硝酸盐污染和溯源情况进行更多的研究.

(5) 应改进各个流域的监测和数据公开. 到目前为止, 政府机构只报告了空间统计数据, 而不是具体的监测数据, 这妨碍了鼓励公众参与当地污染控制和保护环境的行动.

5 结论

(1) 我国的地表水硝酸盐质量浓度普遍偏高,

各地区地表水硝酸盐主要来源不尽相同. 西北和华北地区地表水硝酸盐超标率最高, 生活污水、无机化肥和土壤有机质硝化是导致这两个地区硝酸盐质量浓度过高的主要原因. 东北、华中、华东地区超标率较低, 但个别地区十分严重的超标现象与生活 and 工业废水的排放有直接关系. 西南和华南地区地表水硝酸盐质量浓度较低, 无机化肥、生活污水和土壤有机质硝化是这两个地区地表水硝酸盐主要来源.

(2) 松花江、海河和珠江流域地表水主要来源为土壤有机质硝化、生活污水以及人畜粪便. 黄河流域地表水硝酸盐主要来源为人畜粪便和生活污水以及土壤有机质硝化. 辽河和长江流域地表水硝酸盐主要来源为生活污水和人畜粪便.

(3) 通过对全国地表水硝酸盐和氮氧同位素值的分析结果表明, 废水排放量、常住人口、农用氮肥施用折纯量和人均 GDP 与地表水硝酸盐质量浓度呈显著正相关, 即随着各地区的废水排放量、常住人口、农用氮肥施用折纯量和人均 GDP 的增长, 硝酸盐质量浓度也呈增长的趋势, 表明人类生产生活加重硝酸盐的污染程度.

参考文献:

- [1] Briand C, Sebilo M, Louvat P, *et al.* Legacy of contaminant N sources to the NO_3^- signature in rivers: a combined isotopic ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{11}\text{B}$) and microbiological investigation [J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 41703.
- [2] Macilwain C. US report raises fears over nitrate levels in water [J]. *Nature*, 1995, **377**(6544): 4.
- [3] Zhang Y, Shi P, Li F D, *et al.* Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model [J]. *Chemosphere*, 2018, **208**: 493-501.
- [4] Bordeleau G, Savard M M, Martel R, *et al.* Determination of the origin of groundwater nitrate at an air weapons range using the dual isotope approach [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2008, **98**(3-4): 97-105.
- [5] 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.
- [6] Carey R O, Migliaccio K W, Brown M T. Nutrient discharges to Biscayne Bay, Florida; trends, loads, and a pollutant index [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(3): 530-539.
- [7] Hord N G. Dietary nitrates, nitrites, and cardiovascular disease [J]. *Current Atherosclerosis Reports*, 2011, **13**(6): 484-492.
- [8] Edition F. Guidelines for drinking-water quality [J]. *WHO Chronicle*, 2011, **38**(4): 104-108.
- [9] Ji X L, Xie R T, Hao Y, *et al.* Quantitative identification of nitrate pollution sources and uncertainty analysis based on dual isotope approach in an agricultural watershed [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **229**: 586-594.
- [10] Lasagna M, De Luca D A, Franchino E. Nitrate contamination of groundwater in the western Po Plain (Italy): the effects of groundwater and surface water interactions [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**(3): 240.
- [11] Yang Z, Chen J F, Li H L, *et al.* Sources of nitrate in Xiangshan Bay (China), as identified using nitrogen and oxygen isotopes [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2018, **207**: 109-118.
- [12] Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems [A]. In: Michener R, Lajtha K (Eds). *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science* (2nd ed.) [M]. Malden, MA: Blackwell Publishing, 2007. 375-449.
- [13] Elliott E M, Kendall C, Burns D A, *et al.* Nitrate isotopes in precipitation to distinguish NO_x sources, atmospheric processes, and source areas in the United States [A]. In: American Geophysical Union, Fall Meeting 2007 [C]. San Francisco, AGU, 2006.
- [14] Savarino J, Kaiser J, Morin S, *et al.* Nitrogen and oxygen isotopic constraints on the origin of atmospheric nitrate in coastal Antarctica [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**(8): 1925-1945.
- [15] Liu T, Wang F, Michalski G, *et al.* Using ^{15}N , ^{17}O , and ^{18}O to determine nitrate sources in the Yellow River, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(23): 13412-13421.
- [16] Yue F J, Li S L, Hu J. The contribution of nitrate sources in Liao Rivers, China, based on isotopic fractionation and Bayesian mixing model [J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2015, **13**: 16-20.
- [17] Peters M, Guo Q J, Strauss H, *et al.* Contamination patterns in river water from rural Beijing: a hydrochemical and multiple stable isotope study [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **654**: 226-236.
- [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] Li C, Li S L, Yue F J, *et al.* Identification of sources and transformations of nitrate in the Xijiang River using nitrate isotopes and Bayesian model [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **646**: 801-810.
- [20] 张妍, 毕直磊, 张鑫, 等. 土地利用类型对渭河流域关中段地表水硝酸盐污染的影响 [J]. *生态学报*, 2019, **39**(12): 4319-4327.
Zhang Y, Bi Z L, Zhang X, *et al.* Effects of land-use types on nitrate pollution of surface water in Guanzhong area in the Weihe River basin [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2019, **39**(12): 4319-4327.
- [21] 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.
- [22] Yue F J, Li S L, Liu C Q, *et al.* Using dual isotopes to evaluate sources and transformation of nitrogen in the Liao River, Northeast China [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, **36**: 1-9.
- [23] Cao Y J, Tang C Y, Cao G M, *et al.* Hydrochemical zoning: natural and anthropogenic origins of the major elements in the surface water of Taizi River Basin, Northeast China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**(9): 811.
- [24] Li W H, Gao L H, Shi Y L, *et al.* Spatial distribution, temporal variation and risks of parabens and their chlorinated derivatives in urban surface water in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **539**: 262-270.
- [25] 王婧宇. 应用氮氧同位素以及同位素模型识别天津水体中硝

- 酸盐的潜在来源[D]. 天津: 天津师范大学, 2016.
- Wang J Y. Nitrate sources apportionment in surface water and shallow groundwater in Tianjin (China) using a dual isotope approach and a Bayesian isotope mixing model [D]. Tianjin: Tianjin Normal University, 2016.
- [26] Liu J, Shen Z S, Yan T Z, *et al.* Source identification and impact of landscape pattern on riverine nitrogen pollution in a typical urbanized watershed, Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **628-629**: 1296-1307.
- [27] 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.
- [28] Yue F J, Li S L, Liu C Q, *et al.* Tracing nitrate sources with dual isotopes and long term monitoring of nitrogen species in the Yellow River, China [J]. *Scientific Reports*, 2017, **7** (1): 8537.
- [29] 薛莹. 渭河流域关中段地表水硝酸盐时空变化及其来源辨析 [D]. 西安: 西北大学, 2017.
- Xue Y. Spatial-temporal variation and sources of nitrate in surface water of Guanzhong area in the Weihe River Basin [D]. Xi'an: Northwest University, 2017.
- [30] Shi P, Zhang Y, Song J X, *et al.* Response of nitrogen pollution in surface water to land use and social-economic factors in the Weihe River watershed, Northwest China[J]. *Sustainable Cities and Society*, 2019, **50**, doi: 10.1016/j.scs.2019.101658.
- [31] Wang W J, Song X F, Ma Y. Identification of nitrate source using isotopic and geochemical data in the lower reaches of the Yellow River irrigation district (China) [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75** (11): 936.
- [32] 毛剑英, 朱建平, 肖建军. 近年来淮干流氮污染状况与变化趋势[J]. *中国环境监测*, 2003, **19**(5): 41-43.
- Mao J Y, Zhu J P, Xiao J J. The relationship between nitrogen contamination and dissolved oxygen in mainstream of the Huaihe River[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2003, **19**(5): 41-43.
- [33] Yu H Y, Yu Z M, Song X X, *et al.* Key nitrogen biogeochemical processes revealed by the nitrogen isotopic composition of dissolved nitrate in the Changjiang River estuary, China [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2014, **32**(1): 162-173.
- [34] 苗迎, 章程, 肖琼, 等. 漓江段地表水体旱季硝酸盐动态变化特征及其来源[J]. *环境科学*, 2018, **39**(4): 1589-1597.
- Miao Y, Zhang C, Xiao Q, *et al.* Dynamic variations and sources of nitrate during dry season in the Lijiang River [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1589-1597.
- [35] 王德东, 钟巍, 黄仁德, 等. 2007-2015年广州市市政水厂水源水氨氮和硝酸盐及高锰酸盐指数的分布[J]. *环境与健康杂志*, 2017, **34**(4): 329-331.
- Wang D D, Zhong Y, Huang R D, *et al.* Distribution of ammonia nitrogen, nitrates and permanganate index in source water of Guangzhou municipal water works during 2007-2015 [J]. *Journal of Environment and Health*, 2017, **34**(4): 329-331.
- [36] Chen F J, Jia G D, Chen J Y. Nitrate sources and watershed denitrification inferred from nitrate dual isotopes in the Beijiang River, South China[J]. *Biogeochemistry*, 2009, **94**(2): 163-174.
- [37] Ye F, Ni Z X, Xie L H, *et al.* Isotopic evidence for the turnover of biological reactive nitrogen in the Pearl River Estuary, South China [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, **120**(4): 661-672.
- [38] Chen F J, Chen J F, Jia G D, *et al.* Nitrate $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evidence for active biological transformation in the Changjiang Estuary and the adjacent East China Sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2013, **32**(4): 11-17.
- [39] Wang W T, Yu Z M, Song X X, *et al.* Characteristics of the distribution and its drivers in the Changjiang River estuary and adjacent waters [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2017, **35**(2): 367-382.
- [40] Valiente N, Carrey R, Otero N, *et al.* A multi-isotopic approach to investigate the influence of land use on nitrate removal in a highly saline lake-aquifer system [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **631-632**: 649-659.
- [41] Pacheco F A L, Fernandes L F S. Environmental land use conflicts in catchments: a major cause of amplified nitrate in river water [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **548-549**: 173-188.
- [42] Barnes R T, Raymond P A. Land - use controls on sources and processing of nitrate in small watersheds: insights from dual isotopic analysis [J]. *Ecological Applications*, 2010, **20**(7): 1961-1978.
- [43] Wan R R, Cai S S, Li H P, *et al.* Inferring land use and land cover impact on stream water quality using a Bayesian hierarchical modeling approach in the Xitiaoxi River Watershed, China [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, **133**: 1-11.
- [44] Nejatjehromi Z, Nassery H R, Hosono T, *et al.* Groundwater nitrate contamination in an area using urban wastewaters for agricultural irrigation under arid climate condition, southeast of Tehran, Iran [J]. *Agricultural Water Management*, 2019, **221**: 397-414.
- [45] Walmsley T G, Ong B H Y, Klemeš J J, *et al.* Circular Integration of processes, industries, and economies [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, **107**: 507-515.
- [46] Lieder M, Rashid A. Towards circular economy implementation: a comprehensive review in context of manufacturing industry [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **115**: 36-51.
- [47] Kirkby R J R. Urbanization in China: town and country in a developing economy, 1949-2000 AD [M]. London: Routledge, 2018.
- [48] Ding J T, Xi B D, Xu Q G, *et al.* Isotopic evidence of nitrate sources and its transformations in a human-impacted watershed [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2019, **21**(3): 575-583.
- [49] Ohte N. Tracing sources and pathways of dissolved nitrate in forest and river ecosystems using high - resolution isotopic techniques: a review [J]. *Ecological Research*, 2013, **28**(5): 749-757.
- [50] Müller C, Musolf A, Strachauer U, *et al.* Tomography of anthropogenic nitrate contribution along a mesoscale river [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **615**: 773-783.
- [51] Han D M, Currell M J, Cao G L. Deep challenges for China's war on water pollution [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **218**: 1222-1233.
- [52] Song J X, Tang B, Zhang J L, *et al.* System dynamics simulation for optimal stream flow regulations under consideration of coordinated development of ecology and socio-economy in the Weihe River Basin, China [J]. *Ecological Engineering*, 2018, **124**: 51-68.
- [53] 全国地下水污染防治规划(2011-2020年) [Z]. 中华人民共和国环境保护部, 2011.

- [54] Xia X H, Zhang S B, Li S L, *et al.* The cycle of nitrogen in river systems: sources, transformation, and flux[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2018, **20**(6): 863-891.
- [55] Lao Q B, Chen F J, Liu G Q, *et al.* Isotopic evidence for the shift of nitrate sources and active biological transformation on the western coast of Guangdong Province, South China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **142**: 603-612.
- [56] 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.
- [57] Vitousek P M, Aber J D, Howarth R W, *et al.* Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences[J]. *Ecological Applications*, 1997, **7**(3): 737-750.
- [58] Buchwald C, Casciotti K L. Isotopic ratios of nitrite as tracers of the sources and age of oceanic nitrite[J]. *Nature Geoscience*, 2013, **6**(4): 308-313.
- [59] Deutsch B, Voss M, Fischer H. Nitrogen transformation processes in the Elbe River: distinguishing between assimilation and denitrification by means of stable isotope ratios in nitrate[J]. *Aquatic Sciences*, 2009, **71**(2): 228-237.

环 境 科 学

CONTENTS

PM _{2.5} Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning	LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, <i>et al.</i> (1513)
Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities	LI Rui, LI Qing, XU Jian, <i>et al.</i> (1520)
Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models	HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (1535)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM _{2.5} in Beijing and Six Surrounding Cities	ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, <i>et al.</i> (1544)
Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period	LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, <i>et al.</i> (1550)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu	WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1561)
Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer	YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1573)
Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry	WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, <i>et al.</i> (1582)
Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants	DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1589)
Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China	ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, <i>et al.</i> (1594)
Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea	YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, <i>et al.</i> (1607)
Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaoqing River Estuary in Recent Ten Years	FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, <i>et al.</i> (1619)
Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province	MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, <i>et al.</i> (1629)
Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir	MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, <i>et al.</i> (1636)
Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province	ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (1648)
Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland	WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (1657)
Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (1666)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake	ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1676)
Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone	LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684)
Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar	DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (1692)
Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments	YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (1700)
Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing	CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, <i>et al.</i> (1709)
3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment	HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, <i>et al.</i> (1716)
Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO ₂ Ceramic Ring Particle Electrode	SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, <i>et al.</i> (1725)
Degradation of AO7 with Magnetic Fe ₃ O ₄ -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System	XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (1734)
Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism	SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, <i>et al.</i> (1743)
Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation	ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, <i>et al.</i> (1752)
Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue	CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, <i>et al.</i> (1761)
Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II)	BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, <i>et al.</i> (1770)
Construction and Denitrification Performance of A ² /O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System	LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, <i>et al.</i> (1779)
Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants	YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, <i>et al.</i> (1787)
Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor	WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (1794)
Realization Process of Nitrification and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment	ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, <i>et al.</i> (1801)
Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs	CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (1808)
Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO ₂) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge	YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, <i>et al.</i> (1816)
Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities	LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, <i>et al.</i> (1825)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests	HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, <i>et al.</i> (1838)
Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China	YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, <i>et al.</i> (1847)
Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi	CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, <i>et al.</i> (1855)
Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing	WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, <i>et al.</i> (1864)
Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar	LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, <i>et al.</i> (1871)
Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer	XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, <i>et al.</i> (1880)
Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil	DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888)
Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals	YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, <i>et al.</i> (1904)
Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland	YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914)
Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field	ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (1921)
Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw	XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (1930)
Effect and Approach of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar to Improve Coastal Saline Soil	WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, <i>et al.</i> (1941)
Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert	MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, <i>et al.</i> (1950)
Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation	LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, <i>et al.</i> (1960)
Consumption Capacity of N ₂ O in Paddy Soil and the Response Mechanism of <i>nosZ-I</i> -containing Communities	GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1968)
Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei	CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976)
Relationship Between Urban Industrialization and PM _{2.5} Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC	LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, <i>et al.</i> (1987)