

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.7
第41卷 第7期

目次

中国钢铁行业大气环境影响 汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 贾敏, 郭静, 田军, 黄满堂, 崔维庚, 王彤, 李时蓓, 敬红, 甄瑞卿, 孙露, 成国庆 (2981)

华北地区大气细颗粒物(PM_{2.5})年际变化及其对土地利用/覆被变化的响应 杨伟, 姜晓丽 (2995)

郑州市民运会期间大气PM_{2.5}改善效果评估 王申博, 娄亚敏, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 张瑞芹 (3004)

成都夏冬季PM_{2.5}中水溶性无机离子污染特征 冯炎鹏, 张军科, 黄小娟, 刘琴, 张巍, 张建强 (3012)

川南自贡市大气颗粒物污染特征及传输路径与潜在源分析 雷雨, 张小玲, 康平, 王浩霖, 青泉, 欧奕含, 卢宁生, 邓中慈 (3021)

四川省典型行业挥发性有机物源成分谱 徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 王继钦, 王波 (3031)

成都市工业挥发性有机物排源成分谱 周子航, 邓也, 周小玲, 吴柯颖, 谭钦文, 尹代娟, 宋丹林, 陈秋宇, 曾文斌 (3042)

郑州市典型工业企业VOCs排放特征及风险评估 齐一谨, 倪经纬, 赵东旭, 杨艺, 韩丽岩, 李博伟 (3056)

阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响 牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 高千卓, 邓萌杰, 闫雨龙, 胡冬梅, 吴婧, 彭林 (3066)

典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性 景盛翱, 叶旭红, 高雅琴, 彭亚荣, 李英杰, 王倩, 沈建东, 王红丽 (3076)

华北地区典型重工业城市夏季近地面O₃污染特征及敏感性 欧盛菊, 魏巍, 王晓琦, 姚森, 周志博, 关攀博, 段文娇, 姚诗音 (3085)

稳定同位素模型解析大气氨来源的参数敏感性 顾梦娜, 潘月鹏, 何月欣, 田世丽, 王彦君, 吕雪梅, 倪雪, 孙杰, 吴电明, 方运震 (3095)

苏州市大气中汞的形态分布特征及来源分析 卢仁杰, 吴也正, 张晓婕, 沈莹, 吴福全, 薛媛媛, 邹强, 麻春艳 (3102)

轻型汽油车稳态工况下的尾气排放特征 谢岩, 廖松地, 朱曼妮, 王怡然, 王日起, 张立航, 余飞, 钟庄敏, 白莉, 黄江荣, 刘俊文, 郑君瑜 (3112)

非超低与超低排放煤电机组启动过程NO_x排放特征对比分析 李辉, 朱法华, 孙雪丽, 王宗爽, 王圣, 裴杰, 谭玉菲, 薛峰, 郭敏, 郑桂博 (3121)

邢台市道路可悬浮灰尘重金属污染特征及来源识别 宋怡, 卢新卫, 周潇, 葛子赫 (3130)

叶片微观结构变化对其颗粒物滞纳能力的影响 魏文俊, 王兵, 牛香 (3136)

关中平原降水氢氧稳定同位素特征及其水汽来源 赵明华, 陆彦玮, Rachana Heng, 司炳成 (3148)

岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析 田永著, 韩志伟, 赵然, 李耕, 曾祥颖, 黄家琰 (3157)

木沥河流域氮素污染及其污染源解析 齐冉, 徐菲菲, 杨帆, 颜昌宙 (3165)

辽河口沉积物环境要素时空动态及影响因素分析 齐玥, 孙永光, 马恭博, 吴楠, 付元宾 (3175)

鄱阳湖多尺度流域磷源输送特征及其生态效应 王朔月, 高扬, 陆瑶, 贾璐杰, 李兆喜, 马明真, 温学发 (3186)

象山港流域入湾河流水体中重金属风险评价及其来源解析 王磊, 汪文东, 刘懂, 李刚, 于红梅, 黄沙, 徐耀阳 (3194)

乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献 张慧, 王世亮, 余杨 (3204)

连云港海州湾海域表层水体和沉积物中微塑料的分布特征 李征, 高春梅, 杨金龙, 吴立珍, 张硕, 刘艳华, 靳迪迪 (3212)

茅洲河流域民用井中耐药基因的分布特征与健康风险 吴黛灵, 邹海燕, 何璐茜, 高方舟, 应光国, 何良英 (3222)

金盆水库沉积物铁锰释放规律 路林超, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 张晗, 王晨旭, 司凡 (3231)

城市湖泊沉积物微塑料污染特征 王璇, 牛司平, 宋小龙, 饶竹, 战楠 (3240)

西藏尼洋河沉积物中微生物群落结构特征分析 刘晓丹, 黄毅, 王永花, 汪贝贝, 吴兵, 陆光华 (3249)

海水中的红霉素与营养盐对微藻的复合影响 王娜, 赵卫红, 苗辉 (3257)

梯级电站作用下牡丹江底栖动物沿程变化规律 温佳琦, 王皓冉, 陈永灿, 刘昭伟 (3266)

宁波市典型城市下垫面雨水径流污染特征解析 徐宇婕, 龚玥敏, 毕军鹏, 王洋, 程军蕊, 王侃 (3275)

分层型水库藻类垂向演替的水质与细菌种群调控 闫苗苗, 陈胜男, 黄廷林, 贾竞宇, 刘凯文, 苗雨甜, 宗容容 (3285)

长距离供水系统中消毒副产物分布特征及二次加氯的影响 毕薇薇, 叶胜, 于健全, 杨玉龙, 陈晨, 李青松, 马晓雁 (3297)

供水管网终端消毒副产物分布特征及预测模型 刘俊萍, 陈镜吉, 宋亚丽, 杨玉龙, 李青松, 马晓雁 (3307)

碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制 崔志文, 任艳芳, 王伟, 张黎明, 张陆云, 王曦玥, 何俊瑜 (3315)

弱磁场强化氧化石墨烯负载纳米零价铁(GO-nFe⁰/WMF)对水中Cr(VI)的去除特性及机制 计盟, 鲍建国, 朱晓伟, 杜江坤, 郑汉 (3326)

一硫代砷在针铁矿上的吸附及影响因素 廖丹雪, 单慧娟, 张进贤, 彭三曦, 黄健, 陈辉, 赵超然, 曾春芽 (3337)

生物滤池快速启动ANAMMOX运行策略及菌群特征 王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (3345)

低碳源条件下供氧模式对活性污泥系统脱氮性能的影响 张欣瑞, 池玉蕾, 王倩, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3356)

羟胺对厌氧氨氧化污泥群落的影响 邢崇阳, 范禹辰, 陈璇, 郭劲松, 申渝, 晏楠, 方芳, 陈猷鹏 (3365)

低温下丝状菌膨胀污泥的微生物多样性 高春娣, 张娜, 韩徽, 任浩, 李悦, 侯春艳, 王传德, 彭永臻 (3373)

我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化 董滨, 高君, 陈思思, 杨殿海, 戴晓虎 (3384)

城镇河流CO₂及CH₄排放与市政排水管网污水输入的关联影响 李磊, 陈浩, 朱奔, 王宇晖, 聂云汉, 赵昕, 贾其隆, 叶建峰 (3392)

控释尿素对黄河故道沙性潮土N₂O排放的影响 姜右锦, 袁俊吉, 丁维新, 刘阳, 张松林 (3402)

我国典型露地蔬菜生产中的温室气体排放 张芬, 程泰鸿, 陈新平, 王孝忠 (3410)

不同母质发育土壤Cd环境行为对水分管理模式的响应差异 黄敬, 李欣阳, 文沙, 蒋凯, 龙坚, 彭佩钦, 侯红波 (3418)

锰基改性生物炭对弱碱性Cd污染土壤团聚体结构以及Cd含量特征的影响 孙彤, 付宇童, 李可, 徐应明, 孙约兵 (3426)

钝化与叶面阻控对不同基因型红菜苔镉累积的影响 曹坤坤, 李成成, 胡学玉, 郭晓, 黄洋 (3434)

叶面喷施2,3-二巯基丁二酸对水稻幼苗镉吸收转运及抗氧化系统的影响 杨晓荣, 黄永春, 刘仲齐, 黄益宗, 程六龙, 张长波 (3441)

《环境科学》征订启事 (3011) 《环境科学》征稿简则 (3084) 信息 (3174, 3185, 3391)

木沥河流域氮素污染及其污染源解析

齐冉^{1,2,3}, 徐菲菲¹, 杨帆^{1*}, 颜昌宙¹

(1. 中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 福建农林大学生命科学学院, 福州 350002)

摘要: 为甄别粤港澳大湾区木沥河流域氮污染物来源, 本研究应用铵盐同位素示踪技术、硝酸盐同位素示踪技术和多元线性混合模型等方法有效识别了该流域氮素来源的变化。结果表明, 木沥河流域氮素污染严重, 木沥河水体 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N浓度显著高于上游两条支流; 除此之外, 大坑山支流断面和木沥河下游养殖区断面虽无明显人口居住, 仍然面临较高的氮素污染风险。铵盐同位素和硝酸盐同位素定性分析结果表明, 木沥河流域氮素污染主要来源于土壤、肥料、大气颗粒物和动物及人排泄物; 多元线性混合模型计算结果显示, 大坑山支流上流处氮素主要来源为大气沉降, 其贡献率在80%左右; 鸡笼坑支流上游土壤有机氮平均贡献率可达33%, 大于大坑山支流(9%)和木沥河(24%); 大坑山支流下游、鸡笼坑支流下游和木沥河中上游污水及粪肥对氮素污染贡献率最高可达70%; 值得注意的是, 养殖区断面远离人口聚集地, 各种养殖已被清理, 但污水及粪肥的贡献率仍高达56%, 远高于木沥河下游的淡水河水闸断面(3%), 这可能要归咎于沉积物中残留的禽畜排泄物。本研究定性和定量地分析了木沥河流域氮素来源, 为大湾区的水质管理和污染源治理提供了理论依据。

关键词: 木沥河流域; 氮素污染; 氮同位素; 氧同位素; 多元线性混合模型

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)07-3165-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201912058

Analysis of Nitrogen Pollution and Its Pollution Sources in the Muli River Basin

QI Ran^{1,2,3}, XU Fei-fei¹, YANG Fan^{1*}, YAN Chang-zhou¹

(1. Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Life Sciences, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: To identify the sources of nitrogen pollutants in the Muli River basin in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area, ammonium salt isotope tracer technology, nitrate isotope tracer technology, and a multiple linear mixing model were applied in this study to effectively identify the changes of nitrogen sources in the basin. The results showed that nitrogen pollution in the Muli River basin was serious, and the concentrations of NH_4^+ -N and NO_3^- -N in the confluence were higher than in the two tributaries. In addition, although there was no obvious population residence at the upstream or downstream of the Muli River basin, higher nitrogen pollution still occurred at some sites (Dakengshan tributary and aquaculture area). Qualitative analysis of ammonium salt and nitrate isotopes showed that nitrogen pollution in the Muli River basin mainly came from soil, fertilizer, atmospheric particles, and animal and human excreta. The results of the multiple linear mixing model showed that the main source of nitrogen in the upper reaches of the Dakengshan tributary is atmospheric subsidence, with a contribution rate of about 80%. The average contribution rate of soil organic nitrogen in the upper reaches of the Jilongkeng tributary was 33%, higher than those of the Dakengshan tributary (9%) and Muli River (24%). The contribution rate of sewage and manure to nitrogen pollution was up to 70% in the lower reaches of the Dakengshan tributary, the lower reaches of the Jilongkeng tributary, and the middle and upper reaches of the Muli River. In addition, while all forms of livestock and poultry farming and aquaculture activity were stopped, the contribution rate of sewage and manure in Yangzhiqu was found to be still as high as 56%, which is much higher than that at the Danshui River Dam section in the lower part of the Muli River (3%); this may be due to residual livestock waste in the sediment. This study qualitatively and quantitatively analyzed the nitrogen sources of the Muli River basin, which provides a theoretical basis for pollution source management in the Greater Bay Area.

Key words: Muli River basin; nitrogen pollution; nitrogen isotope; oxygen isotope; multiple linear mixture model

近年来, 人类活动(工业废水和生活污水的排放, 农药和化肥的大量使用, 人畜粪便的排放, 污染物填埋, 化石燃料的外泄等)向水体中排入大量的氮(N)^[1]. 有研究表明, 全球越来越多的水体受到不同程度N污染, 欧洲黑海和地中海等地区由于N污染程度较高导致水质严重恶化^[2]; 在亚洲, 以太湖为例水体中总氮浓度在1981~1995年间由 $0.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $3.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3]. 张菊等^[4]的研究指出, 上海河流水体中N负荷已远超过富营养化的N浓度界限. 氮素的生物地球化学循环已成为生态环

境研究关注的焦点^[5]. 水体中的氮主要包括无机氮和有机氮, 其中无机氮主要以硝酸盐和铵盐的形式存在^[6]. 高浓度的硝酸盐不仅威胁着人类的身体健康, 也会加重水体的富营养化. 随着工业化程度的提高以及城市化进程不断加快, 河流和湖泊的富营养化逐渐成为我国地表水水质恶化和水体功能受损

收稿日期: 2019-12-09; 修订日期: 2020-02-06

基金项目: 美丽中国生态文明建设科技工程专项(XDA23030203)

作者简介: 齐冉(1997~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为流域水环境, E-mail: rqi@iue.ac.cn

* 通信作者, E-mail: fyang@iue.ac.cn

最严重的问题^[7]. 当水体中铵盐浓度过高时, 不仅会影响水质, 还会抑制部分水生生物的生长^[8]. 硝酸盐污染治理难度大, 现有的修复技术很难有效控制硝酸盐的面源污染^[9], 而相对于硝酸盐, 铵盐在水中的运移速率很慢, 一旦水体受到铵的污染很难用现有的技术和方法加以去除^[10]. 因此, 污染源精准解析逐渐成为控制和管理水体氮素污染的前提.

在识别污染源的各种方法中, 通常利用稳定同位素分析法区分水体中的不同污染源^[11]. 水中硝酸盐污染源来源复杂多样, 随着氮、氧同位素技术的不断发展, 通过硝酸盐氮稳定同位素的分析有助于确定硝酸盐污染来源^[12]. 但是仅仅依靠硝酸盐氮和硝酸盐氧的特征值只能定性地了解污染源, 无法定量地得出各污染源的贡献率, 因此为了估算各污染源对水体硝酸盐污染的贡献率, Phillips^[13]提出了贡献率计算模型, 并在此基础上开发了 IsoSource 软件. 孟志龙等^[14]运用 IsoSource 计算等方法判断出汾河下游流域硝酸盐污染来源, 该方法基于稳定同位素质量守恒定律, 利用多元线性混合模型, 求解确定性系统^[9]. 目前, 大多数氮源研究主要是利用水体中硝酸盐氮氧的同位素技术, 由于水中氮的浓度和形态会随着时间的变化而变化, 如果能将氮的初始形态(通常是铵态氮)的同位素组成结合硝酸盐同位素, 可以提高氮源解析结果的可靠性^[15].

自 20 世纪 70 年代末以来, 珠江三角洲地区农业活动频繁, 城市化和工业化快速发展, 水体中硝酸盐和铵盐浓度增加^[16]. 大湾区的氮污染逐渐成为环境工作者研究的热点问题, 为了实现可持续的水资源管理和水质保护, 识别污染源和了解污染源影响当地水体营养盐浓度的过程非常重要. 木沥河流域位于广东省惠州市惠城区, 是淡水河的一级支流, 水质长期处于劣 V 类水体, 虽经过多年常规治理仍然面临氮素超标的问题. 本研究通过对该流域进行铵盐氮稳定同位素的定性分析, 硝酸盐氮、氧定性及定量分析, 结合多元线性混合模型判断木沥河水体中氮素的分布和来源. 通过对该流域污染源的解析, 以期达到精确控制流域污染物排放的效果, 从而进一步改善木沥河流域水质状况.

1 材料与方法

1.1 流域概况

木沥河流域为亚热带海洋性季风气候, 年平均气温 22℃, 年降雨量 2 200 mm, 降水主要集中在 7 和 8 月.

木沥河流域发源于三栋镇大坑山, 自西向东穿镇而过, 于三栋官桥村紫溪汇入淡水河, 河道全长约

16.3 km. 该流域由大坑山支流, 鸡笼坑支流和木沥河三部分组成, 两条支流于泰安桥处汇聚成木沥河, 大坑山支流自源头支流起到上塘桥处为上游, 鸡笼坑支流自源头起至村落入口处为上游, 除大坑山支流源头地表裸露较为严重, 两条支流的上游其他区域植被覆盖率高, 农用地占地面积较大, 无明显人口聚居地. 两条支流中下游主要以村落和居民聚居地为主. 木沥河中上游从泰安桥起至崩山桥主要经厂房和工业园区, 下游从养殖区至淡水河水闸处, 该片区区域已远离工业活动区和人口聚居区.

1.2 样品采集

本研究于 2019 年 6 月底对惠州木沥河流域进行了考察, 整条流域共设置 14 个监测断面(图 1). 每个监测断面设置 3 个平行组, 每组采集 2 L 水样, 于野外现场测定水体的 pH 值(pH)和溶解氧(DO). 水样采集后于 4℃ 冷藏带回实验室, 过 0.45 μm 滤膜后置于 4℃ 冰箱冷藏用于后期水质分析.

1.3 水化学测试

水样用 COD 快速测定仪(5B-5C)测试水样中化学需氧量(COD), 用流动注射分析仪(LAGHAT QC8500)分析水样中的总氮(TN)、总磷(TP)、铵态氮(NH₄⁺-N)和硝态氮(NO₃⁻-N).

1.4 硝酸盐氮氧同位素测试方法

化学处理流程: 取 40.0 mL 水样置于 60.0 mL 顶空瓶中, 加入 0.8 mL CdCl₂ 溶液(20 g·L⁻¹), 然后加入 0.8 mL NH₄Cl 溶液(250 g·L⁻¹), 最后加入 3 × 10 cm 4N(或者 3N)洁净锌片(酒精擦拭干净), 在摇床上以 220 r·min⁻¹ 转速振荡 15 min(充分反应). 取出锌片, 密闭顶空瓶, 完成 NO₂⁻ 还原步骤. 向经 NO₂⁻ 还原后的顶空瓶中加入 2.0 mL 的 NaN₃ 溶液(2 mol·L⁻¹)和 CH₃COOH(20%)的 1:1 混合液, 剧烈振荡使样品和试剂混匀. 之后以 220 r·min⁻¹ 转速振荡 30 min(充分反应), 最后加入 1.2 mL 的 NaOH 溶液(6 mol·L⁻¹)作为终止剂(溶液显碱性, 不利于叠氮化反应), 结束叠氮化反应. 上机测试流程: 经上述化学流程反应将硝酸盐转化为 N₂O 气体, 用 Gas-Bench-稳定同位素质谱仪联机(Gas-Bench-Mat 253, Thermo 公司)测试 N₂O 气体的氮氧同位素值.

$\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ 值以空气中的氮气作为参考标准, $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ 值按公式(1)^[17]计算:

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}(\text{‰}) = \left[\frac{R(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{sample}})}{R(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{air}})} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

式中, $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ 为样品中稳定同位素比值相对参考物质空气的稳定氮同位素比值的千分差; $R(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})$



图1 木沥河流域采样点示意

Fig. 1 Schematic diagram of sampling points in the Muli River basin

$\delta^{15}\text{N}_{\text{sample}}$) 为样品中氮同位素丰度的比值, $R(^{15}\text{N}_{\text{air}}/^{15}\text{N}_{\text{sample}})$ 为空气中氮气的氮同位素丰度比值. $\delta^{15}\text{N}$ 的分析精度为 $\pm 0.3\text{‰}$.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 作为参考标准, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值按公式 (2)^[17] 计算:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}(\text{‰}) = \left[\frac{R(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{sample}})}{R(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{SMOW}})} - 1 \right] \times 1000 \quad (2)$$

式中, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为样品中的氧稳定同位素比值相对参考物质标准平均海洋水的稳定氧同位素比值的千分差; $R(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{SMOW}})$ 为样品中氧同位素丰度比值; $R(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{sample}})$ 为标准平均海水中的氧同位素比值; $\delta^{18}\text{O}$ 分析精度为 $\pm 0.3\text{‰}$.

所得数据质量: 硝酸盐中氮同位素 ($\delta^{15}\text{N}$) STD < 0.3, 氧同位素 ($\delta^{18}\text{O}$) STD < 0.3.

1.5 铵盐氮同位素测试方法

化学处理流程: 取 30.0 mL 于 60.0 mL 顶空瓶中, 加入 3.0 mL 次溴酸钠氧化剂溶液, 混匀, 室温放置 45 min. 加入 0.6 mL 亚砷酸钠溶液, 去除过量的 BrO^- , 通过醋酸溶液 (20%) 调节 pH 至 6~8. 向经铵盐还原后的顶空瓶中加入 1.5 mL 的 NaN_3 溶液 ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 CH_3COOH (20%) 的 1:1 混合液, 剧烈振荡使样品和试剂混匀. 之后以 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速振荡 30 min, 最后加入 1 mL 的 NaOH 溶液 ($10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 作为终止剂 (溶液显碱性, 不利于叠氮化反应), 结束叠氮化反应.

经上述化学流程反应将硝酸盐转化为 N_2O 气体, 用 Gas-Bench-稳定同位素质谱仪联机 (Gas-

Bench-MAT 253, Thermo 公司) 测试 N_2O 气体的氮同位素值.

$\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ 值以空气中氮气作为参考标准, $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ 值按公式 (3)^[17] 计算:

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}(\text{‰}) = \left[\frac{R(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{sample}})}{R(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{air}})} - 1 \right] \times 1000 \quad (3)$$

式中, $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ 为样品的氮稳定同位素比值相对参考物质空气的稳定氮同位素比值的千分差; $R(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{sample}})$ 为样品中氮同位素丰度比值; $R(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{air}})$ 为空气中氮气的氮同位素丰度比值; $\delta^{15}\text{N}$ 值的分析精度为 $\pm 0.3\text{‰}$.

数据质量: 铵盐中氮同位素 ($\delta^{15}\text{N}$) STD < 0.3.

1.6 多元线性混合模型

多元线性混合模型的原理是通过水体与特定硝酸盐来源 (假设为 3 种来源) 中的氮、氧同位素值构建质量守恒模型^[18], 见公式 (4):

$$\left. \begin{aligned} \overline{\delta}_M &= f_A \overline{\delta}_A + f_B \overline{\delta}_B + f_C \overline{\delta}_C, \\ \overline{\lambda}_M &= f_A \overline{\lambda}_A + f_B \overline{\lambda}_B + f_C \overline{\lambda}_C, \\ 1 &= f_A + f_B + f_C. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中, f_A 、 f_B 和 f_C 为不同硝酸盐来源所占比例, δ_A 、 δ_B 和 δ_C 为不同来源氮同位素的数值, λ_A 、 λ_B 和 λ_C 为不同来源氧同位素的数值. δ_M 和 λ_M 为某点水样中氮和氧同位素的值.

本研究采用多元线性混合模型计算 4 类污染源 [大气沉降 (AP-Atmospheric deposition)、土壤氮 (SN-Soil nitrogen)、化肥 (CF-Chemical Fertilizer) 和污水及粪肥 (M&S-Manure and sewage)] 对木沥河

流域 14 个断面水体中 NO_3^- 的贡献率。

2 结果与讨论

2.1 流域的水化学特征

木沥河整条流域总体偏弱碱性, pH 值变化范围不大(6.89~7.78)。从表 1 可以看出该流域 COD 变化范围为:4.91~37.90 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,虽然两条支流汇合后水体 COD 值明显升高,但是浓度基本在 V 类水标准范围内。整条流域 TP 的浓度在 0.02~0.52 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间变化,根据文献[19],大坑山支流和鸡笼坑支流均处于地表水环境质量 I 和 II 类标准,合流处由于含 P 污染物大量流入,导致水体 TP 浓度显著增加,部分断面甚至超过 V 类水标准限值。

木沥河流域 TN 浓度变化范围为 0.55~5.36 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,大坑山支流除陈屋桥断面(2.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)略微高于地表水环境质量 V 类标准,余下各断面均低于该类水标准。鸡笼坑支流水质状况较好,浓度均低于地表水环境质量 III 类标准的浓度范围(1.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。两条支流汇合后水体 TN 浓度范围为 2.13~5.36 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均大于地表水环境质量 V 类标准。木沥河流域 NH_4^+ -N 的浓度在 0.40~4.74 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,其中大坑山支流 NH_4^+ -N 的浓度范围为 0.40~1.13 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,除源头支流断面 NH_4^+ -N 浓度较高,其余均低于地表水环境质量 III 类标准;鸡笼坑

支流 NH_4^+ -N 浓度范围为 0.05~0.08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均低于地表水环境质量 I 类标准;木沥河 NH_4^+ -N 浓度范围为 1.55~4.74 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,除淡水河水闸处低于地表水环境质量 V 类标准,其余均大于该类标准。木沥河流域 NO_3^- -N 浓度在 0.23~1.25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,远低于集中式生活饮用水地表水源地补充项目标准限值。

木沥河流域 TN、 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 浓度变化规律与 COD 和 TP 类似,均表现出合流后浓度高于两条支流浓度,该趋势可能是因为人类活动导致含氮污水不断排入,使得水体中 TN、 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 浓度偏高^[20]。值得注意的是,大坑山支流源头处(源头支流和大坑山支流)无明显人口居住地,然而该区域 NH_4^+ -N 浓度高于该支流位于人口聚居区的中下游处。此外,木沥河下游处两个监测断面(养殖区和淡水河水闸)均远离人口聚居区,并且养殖区断面附近区域前期养殖业(鸭类和鱼类)较为发达,现已停止养殖,但该断面处 TN、 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 浓度明显高于淡水河水闸处。通过水化学特征,本研究只能初步了解木沥河流域氮素污染程度,无法有效识别该流域氮素污染来源,为识别木沥河流域水质未能达标的原因,本研究引入了铵盐氮同位素技术和硝酸盐氮、氧同位素技术对该流域氮素污染源进行了精准解析。

表 1 水体营养盐浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Water nutrient concentration/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

流域	断面名称	NO_3^- -N	NH_4^+ -N	TN	TP	COD	DO
大坑山支流	源头支流	1.08 ± 0.01	1.13 ± 0.07	1.82 ± 0.14	0.08 ± 0.01	4.91 ± 1.07	7.51
	大坑山支流	0.91 ± 0.01	0.79 ± 0.01	1.49 ± 0.03	0.10 ± 0.00	11.40 ± 1.43	7.98
	上塘桥	1.16 ± 0.01	0.51 ± 0.01	1.36 ± 0.05	0.02 ± 0.00	8.10 ± 1.65	7.01
	三栋桥	1.08 ± 0.01	0.74 ± 0.03	1.67 ± 0.03	0.09 ± 0.02	10.00 ± 0.00	7.24
	陈屋桥	1.23 ± 0.12	0.40 ± 0.02	2.02 ± 0.44	0.20 ± 0.08	23.19 ± 0.97	7.69
鸡笼坑支流	村落入口	0.23 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.55 ± 0.05	0.03 ± 0.00	15.23 ± 0.83	7.22
	鹅公围	0.27 ± 0.03	0.05 ± 0.01	0.63 ± 0.12	0.08 ± 0.00	27.62 ± 1.65	7.26
	采砂场	0.56 ± 0.06	0.08 ± 0.01	0.81 ± 0.09	0.10 ± 0.01	18.57 ± 0.00	6.84
木沥河	泰安桥	1.25 ± 0.03	2.73 ± 0.05	3.65 ± 0.12	0.39 ± 0.02	37.62 ± 0.97	6.28
	凯赫威桥底	1.06 ± 0.02	3.23 ± 0.03	3.64 ± 0.09	0.44 ± 0.08	35.71 ± 0.83	6.11
	合山门桥	1.01 ± 0.00	3.10 ± 0.01	4.43 ± 0.02	0.45 ± 0.00	28.09 ± 0.83	5.51
	崩山桥	0.91 ± 0.01	3.07 ± 0.02	3.34 ± 0.08	0.38 ± 0.00	37.90 ± 3.79	3.28
	养殖区	0.91 ± 0.00	4.74 ± 0.07	5.36 ± 0.00	0.52 ± 0.01	28.09 ± 2.18	2.67
	淡水河水闸	0.60 ± 0.00	1.55 ± 0.02	2.13 ± 0.00	0.38 ± 0.01	30.48 ± 0.83	7.19

2.2 铵盐同位素解析

在天然条件下,硝态氮是淡水流域中溶解态氮的主要存在形式^[21],然而由表 1 的数据可知:木沥河流域合流处水体氮素主要来自于铵盐。类似研究表明,利用铵盐氮稳定同位素可以帮助识别和量化水体中氮素的来源^[15,20],Lee 等^[22]通过对汉江流域铵盐氮同位素的有效分析得出该流域 NH_4^+ 污染主

要来自于人类生活污水的排放,Ryu 等^[15]利用铵盐氮同位素揭示了不同时期化肥,土壤及人畜粪便对韩国清米河氮素污染情况。因此,通过测定铵盐氮稳定同位素对水体中 NH_4^+ 进行污染源解析是可行的。当水体 pH 值大于 9.30 时, NH_4^+ 易转化为 NH_3 ^[14]。在本研究中,该流域 pH 值变化范围为 6.89~7.78,因此在对水体铵盐污染源的解析过程

中,不需要考虑氨挥发带来的影响。

本研究表明大坑山支流铵盐氮同位素值在 2.3‰~13.8‰,其中最大值落在三栋桥断面(13.8‰),最小值落在源头支流断面(2.3‰)。鸡笼坑支流铵盐氮同位素值分别为村落入口断面 3.8‰,鹅公园断面 4.4‰,采砂场断面 6.0‰。两条支流汇合后木沥河铵盐氮同位素值范围为 4.2‰~11.4‰,其中最大值在养殖区(11.4‰),凯赫威桥

底的值在该合流内最低(4.2‰)。Freyer 等^[23]的研究发现,由动物排泄物释放的氨的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 -12.0‰~ -4.0‰,而来自于肥料的氨的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 -5.0‰~0.0‰。Heaton 等^[24]的观测结果表明,大气中颗粒物中铵态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 0.0‰~15.0‰。本研究中铵盐氮同位素值在 2.3‰~13.8‰之间(图 2),就流域整体而言铵盐氮稳定同位素值主要落在大气颗粒物范围内。

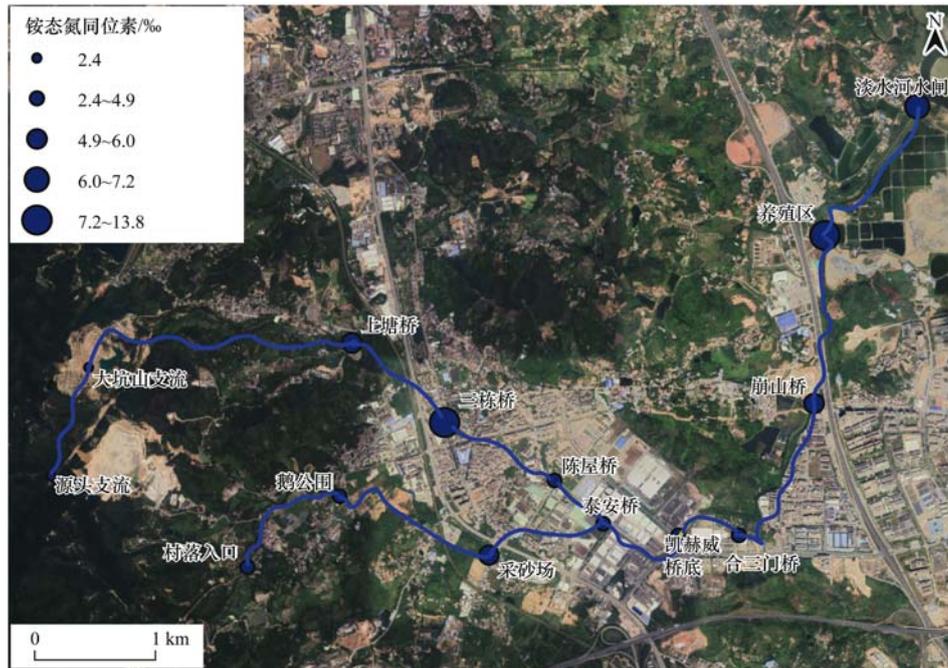


图 2 木沥河流域铵态氮同位素值($\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$)时空分布特征

Fig. 2 Spatiotemporal distribution of ammonium nitrogen isotopic values ($\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$) in the Muli River basin

2.3 硝酸盐来源解析

由表 1 数据可知除 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 外 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 亦是该流域溶解态氮的主要存在形式,因此仅仅通过铵盐源解析不足以说明木沥河流域氮素污染来源。为了对木沥河流域氮素污染做出更全面和更精准地解析,本研究引入了硝酸盐氮、氧同位素示踪技术。

氮元素在自然界迁移转化过程中,伴随的一系列物理、化学和生物反应使得氮氧同位素发生分馏,其中微生物的反硝化作用会导致水体中硝酸盐氮同位素值随着硝酸盐浓度的增高呈指数增加,对硝酸盐氮氧同位素技术精准溯源具有较大的影响。因此,识别是否存在反硝化作用是用同位素方法识别硝酸盐来源的一个重要前提^[25]。木沥河溶解氧浓度范围为 2.67~7.98 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,研究表明当水体溶解氧浓度大于 2.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时不利于微生物反硝化作用发生^[26]。并且在本研究,木沥河流域的硝酸盐浓度与硝酸盐氮同位素浓度和硝酸盐氧同位素浓度不存在负相关关系,由此推断该流域没有明显的反硝化作用发生^[27]。

由图 3 和 4 可知,木沥河流域硝酸盐氮、氧同位素值具有较大的空间差异性:整体而言木沥河硝酸盐氮、氧同位素值要大于大坑山支流和鸡笼坑支流,6 个断面 2 种同位素值较为接近;大坑山支流硝酸盐氮同位素值上塘桥断面最高,而硝酸盐氧同位素值大坑山支流断面则远大于该支流其余各断面;鸡笼坑支流 3 个断面硝酸盐氮、氧同位素值差异不大。结合多元线性混合模型定性分析的结果可知(图 5),在本研究中大坑山支流硝酸盐氮同位素值的范围是(-3.8‰~2.7‰),平均值为 -0.7‰;氧同位素值的范围是(-6.6‰~6.3‰),平均值为 0.8‰。鸡笼坑支流硝酸盐氮同位素值的范围是(1.9‰~2.5‰),平均值为 2.2‰;氧同位素的值范围是(5.5‰~7.6‰),平均值为 6.7‰。木沥河硝酸盐氮同位素值的范围是(2.7‰~4.6‰),平均值为 3.6‰;氧同位素的值范围是(4.0‰~9.3‰),平均值为 7.0‰。大多数陆地物质的硝酸盐氮同位素特征值在 -20.0‰~30.0‰之间,硝酸盐氧同位素特征值在 -5.0‰~75.0‰,其中人工合成化肥 $\delta^{15}\text{N}$ 大

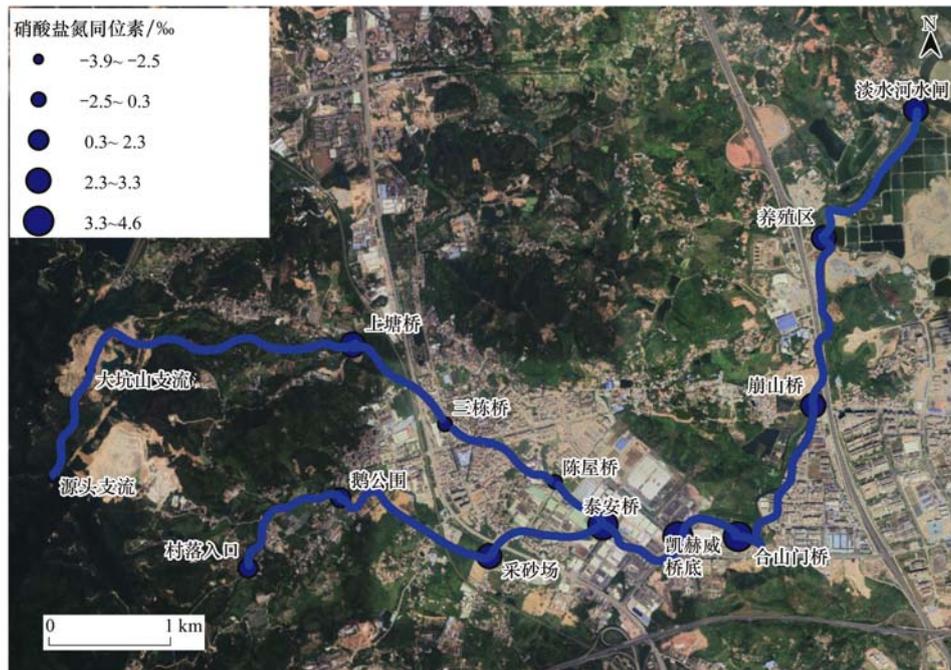


图 3 木沥河流域硝酸盐氮同位素值($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$) 时空分布特征

Fig. 3 Spatiotemporal distribution of nitrate nitrogen isotopic values($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$) in the Muli River basin

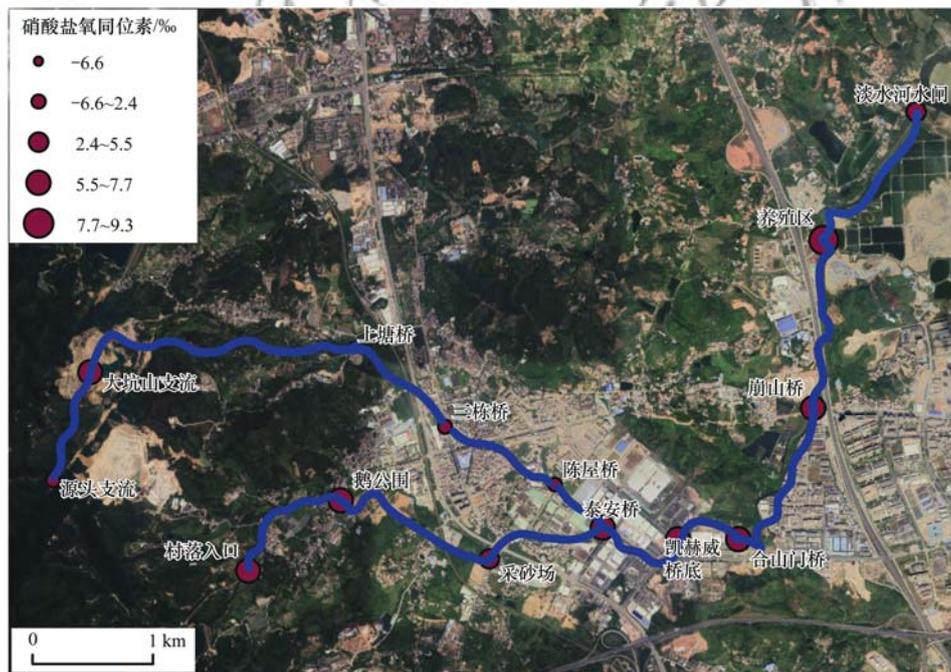


图 4 木沥河流域硝酸盐氧同位素值($\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$) 时空分布特征

Fig. 4 Spatiotemporal distribution of nitrate oxygen isotopic values($\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$) in the Muli River basin

多在 $0.0\text{‰} \pm 3.0\text{‰}$ 左右, $\delta^{18}\text{O}$ 在 $22\text{‰} \pm 3\text{‰}$ 左右; 土壤含氮有机物经过微生物硝化作用 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 $-3.0\text{‰} \sim 10.0\text{‰}$ 变化^[28], $\delta^{18}\text{O}$ 值在 $-5.0\text{‰} \sim 7.0\text{‰}$ 变化^[29]. 大气氮沉降的 $\delta^{15}\text{N}$ 值受到大气中复杂的化学反应及各种人类活动(化石燃料的燃烧)的影响, 其范围是 $-13.0\text{‰} \sim 13.0\text{‰}$ ^[30], $\delta^{18}\text{O}$ 范围是 $20.0\text{‰} \sim 70.0\text{‰}$ ^[31]. 由于同位素特征的相似性, 将污水和粪便作为一个来源, 其 $\delta^{15}\text{N}$ 的值 $10.0\text{‰} \sim$

25.0‰ ^[29], $\delta^{18}\text{O}$ 的平均值在 $14.5\text{‰} \pm 1.8\text{‰}$ 左右^[32]. 依据硝酸盐氮氧同位素来源可知^[33], 就流域整体而言氮氧同位素主要落在化肥(铵肥, 硝态氮肥)、污水及粪肥和土壤氮范围内(图 5).

2.4 硝酸盐污染源贡献计算

通过污染源氮、氧稳定同位素范围比较法来判断硝酸盐来源只能得到定性的结果, 不能量化各个污染源对水体氮污染的贡献率. 为此, 在本研究中,

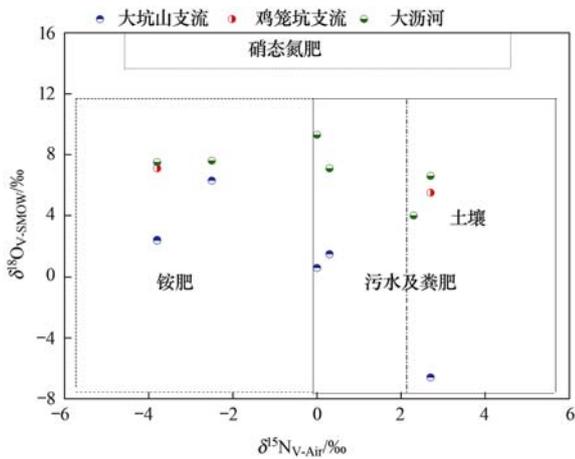


图 5 木沥河流域硝酸盐氮同位素值 ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$) 和硝酸盐氧同位素值 ($\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$)

Fig. 5 Nitrate nitrogen isotope values ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$) and nitrate oxygen isotope values ($\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$) in the Muli River basin

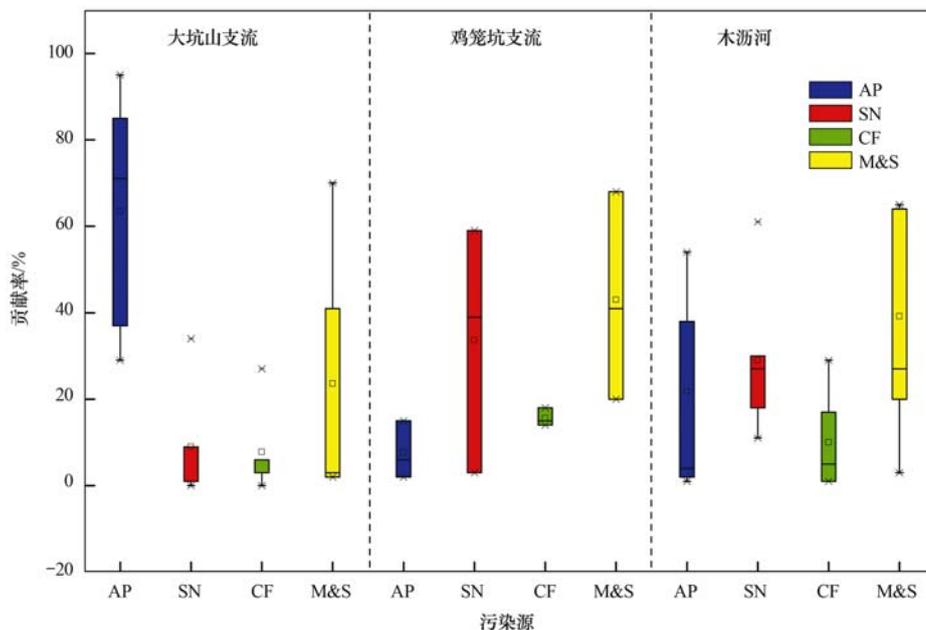
采用多元线性混合模型计算 4 类污染源[大气沉降 (AP)、土壤氮 (SN)、化肥 (CF) 和污水及粪肥 (M&S)]对木沥河流域 14 个断面 NO_3^- 的贡献率。根据混合模型输出的结果,木沥河流域 3 条支流(图 6)以及各支流不同断面(图 7)4 类污染源贡献率有较大的差别。由图 6 可知,大坑山支流硝酸盐污染主要来源于大气沉降,平均值为 61% 左右,鸡笼坑支流和木沥河污水及粪肥对硝酸盐污染贡献率最高,平均值分别为 43% 和 39% 左右。

就流域整体而言,大气沉降对硝酸盐污染贡献率在 1% ~ 95% 之间,土壤有机氮贡献率在 0% ~

59% 之间,化肥贡献率在 0% ~ 29% 之间,污水及粪肥对硝酸盐污染贡献率在 2% ~ 70% 之间。

结合土地利用方式发现,大坑山支流上游(从源头支流至大坑山支流)、鸡笼坑支流上游(从村落入口至鹅公围)以及木沥河下游(从养殖区至淡水河水闸)均无明显人口聚居地,但是水体硝酸盐的来源有显著差异。其中大坑山支流上游大气沉降值占主要硝酸盐污染源的 85% ~ 95% (图 7),这可能由于该区域降雨量较大,地表裸露使得雨水氮的贡献比例较高。鸡笼坑支流上游处土壤有机氮贡献比例高达 59% (图 7),该区域主要土地利用方式为农田使用地。张妍等^[34]的研究表明,过高的氮素投入和低的作物吸收率将导致农田土壤氮大量累积,土壤中累积的硝态氮会随着降雨形成的地表径流汇入流域中从而使得土壤有机氮成为硝酸盐污染的主要来源。木沥河下游处两个监测断面(养殖区和淡水河水闸)各污染源来源贡献率存在明显的差别,养殖区断面污水及粪肥的贡献率占 56% (图 7),而淡水河水闸断面污水及粪肥的贡献率仅占 3% (图 7)。早期养殖区处禽类和鱼类养殖较为密集,养殖废水直接排入水体,虽然调查期间各种养殖已被清理,但是水体残留的排泄物可能仍然超过了环境可消纳量,使得水体中营养盐浓度长期处于较高水平,从而导致污水及粪肥对该断面水体硝酸盐污染贡献率大,不过具体情况如何还需要进一步地研究来证实。

大坑山支流下游(陈屋桥)、鸡笼坑支流中下游



AP 表示大气沉降 (atmospheric deposition); SN 表示土壤氮 (soil nitrogen); CF 表示化肥 (chemical fertilizer); M&S 表示污水及粪肥 (manure and sewage), 下同

图 6 木沥河流域硝酸盐来源的贡献率分布

Fig. 6 Distribution of nitrate source contribution rates in the Muli River basin

(从鹅公园至采砂场)以及木沥河上游(从泰安桥至崩山桥)污水及粪肥的贡献率在 22%~68% 之间(图 7),峰值出现在鹅公园(68%),其次是崩山桥(65%),合山门桥(64%)。已有研究表明当研究区域处于人口聚居区,且缺乏完善的排污设施会导致生活污水及人畜粪便中携带的营养盐进入到水体中,从而使得污水及粪肥对该片区硝酸盐贡献率处于较高水平^[35]。然而,现场调查结果表明这一区域虽然人口密度较大,但是已经完成生活污水截流工程,木沥河沿岸几乎没有发现有明显的排污口。采样期间惠州正处于雨季,流域硝酸盐较高的污水及粪肥贡献率可能要归咎于污水井溢流。此外,大坑山支流下游、鸡笼坑支流中下游以及木沥河上游均为硬质化河岸,几乎没有水质净化功能,大量城区暴雨径流使得人类生活污水和人畜粪便以面源污染的形式直接进入水体,进而导致污水及粪肥对该片区硝酸盐污染贡献率高。

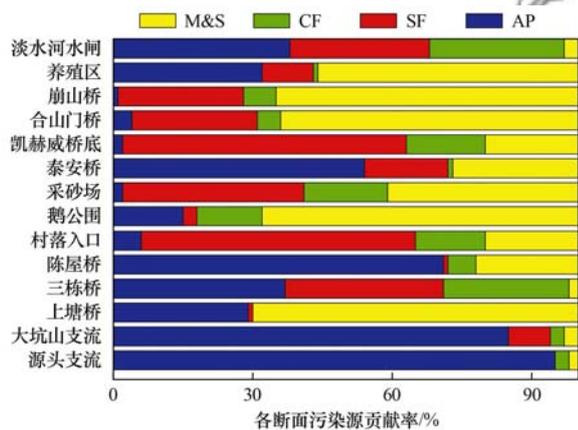


图 7 木沥河流域各断面硝酸盐来源的贡献率

Fig. 7 Contribution rates of nitrate sources in different sections of the Muli River basin

为保护和改善木沥河流域水质,控制水体中 N 素浓度不断增高,结合污染源示踪结果提出以下建议:① 大坑山支流上游处应通过人为调控提高该片区植被覆盖率,减少因降雨形成的地表径流中携带的雨水氮直接进入水体中;② 鸡笼坑支流上游处应注意防控水土流失,减少土壤有机氮直接进入自然水体中;③ 养殖区断面需对流域中底泥进行彻底清除,从而避免前期残留污染物导致水质持续恶化;④ 大坑山支流下游、鸡笼坑支流下游以及木沥河上游应加强对污水井管理和生态驳岸带建设,减少人类生活污水和畜禽粪便直接进入流域中,造成水体污染。

3 结论

(1) 木沥河流域氮污染严重,合流后水体氮素

浓度显著高于大坑山支流和鸡笼坑支流。值得注意的是,大坑山支流和养殖区两个断面分布位于木沥河上游和下游,均远离人口聚集地,仍然存在严重的 NH_4^+ -N 污染。

(2) 通过对木沥河流域铵盐氮同位素以及硝酸盐氮、氧同位素定性分析可知,该流域氮污染主要来自于大气颗粒物、生活污水、动物及人排泄物和肥料这 4 类。

(3) 多元线性混合模型分析的结果表明,木沥河流域水体硝酸盐来源具有空间差异性,且与土地利用方式有一定的相关性。大坑山支流上游植被覆盖率低,该断面硝酸盐污染的主要来源为大气沉降;鸡笼坑支流上游土地利用类型以农田为主,土壤有机氮为该区域硝酸盐污染的主要来源;大坑山支流下游、鸡笼坑支流下游和木沥河中上游流经木栋镇,人类生活污水和人畜粪便是水体硝酸盐污染的主要来源。此外,养殖区断面沉积物中残留的禽畜排泄物为水体硝酸盐污染的主要来源。

(4) 本研究通过对比土地利用方式,结合硝酸盐稳定同位素分析以及多元线性混合模型对木沥河流域硝酸盐污染源做出了精准解析,为高效控制该流域氮污染提供了可靠的建议及意见。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Rhue R D, Appel C, Kabengi N. Measuring surface chemical properties of soil using flow calorimetry[J]. *Soil Science*, 2002, **167**(12): 782-790.
- [3] 高超, 朱建国, 窦贻俭. 农业非点源污染对太湖水质的影响: 发展态势与研究重点[J]. *长江流域资源与环境*, 2002, **11**(3): 260-263.
Gao C, Zhu J G, Dou Y J. Contribution of agricultural non-point source pollution to water quality deterioration in Tai Lake watershed: recent trends and research priorities[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2002, **11**(3): 260-263.
- [4] 张菊, 陈振楼, 刘杰. 上海河流氮负荷的年际变化及其水体富营养化的原因探讨[J]. *环境污染与防治*, 2005, **27**(1): 29-33.
Zhang J, Chen Z L, Liu J. Annual changes of nitrogen loading and the pilot study on the causes of the eutrophication of rivers in Shanghai city[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2005, **27**(1): 29-33.
- [5] Tobarí Y, Koba K, Fukushima K, *et al.* Contribution of atmospheric nitrate to stream-water nitrate in Japanese coniferous forests revealed by the oxygen isotope ratio of nitrate[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010, **24**(9): 1281-1286.
- [6] Bu H M, Meng W, Zhang Y. Nitrogen pollution and source identification in the Haicheng River basin in Northeast China [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(18): 3394-3402.

- [7] Zhou Y, Khu S T, Xi B D, *et al.* Status and challenges of water pollution problems in China; learning from the European experience[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **72**(4): 1243-1254.
- [8] Reddy-Lopata K, Auerswald L, Cook P. Ammonia toxicity and its effect on the growth of the South African abalone *Haliotis midae* Linnaeus[J]. *Aquaculture*, 2006, **261**(2): 678-687.
- [9] 曹胜伟, 费宇红, 田夏, 等. 硝酸盐污染氮氧同位素溯源及贡献率分析——以南阳地区为例[J]. *水文地质工程地质*, 2019, **46**(2): 82-91.
- Cao S W, Fei Y H, Tian X, *et al.* Using isotopes of nitrogen and oxygen to trace groundwater nitrate contamination and contribution analysis: exemplified by the Nanyang District[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2019, **46**(2): 82-91.
- [10] 宁卓, 张翠云, 张胜. 地下水铵污染及其氮同位素研究[J]. *南水北调与水利科技*, 2011, **9**(3): 129-132.
- Ning Z, Zhang C Y, Zhang S. Study of groundwater contamination of ammonium and its nitrogen isotope[J]. *South-to-North Water Diversion and Water Science & Technology*, 2011, **9**(3): 129-132.
- [11] Yuan Z W, Wang L, Lan T, *et al.* Water quality assessment and source identification of water pollution in the Banchengzi reservoir, Beijing, China [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, **57**(60): 29240-29253.
- [12] Guo Z F, Yan C Z, Wang Z S, *et al.* Quantitative identification of nitrate sources in a coastal peri-urban watershed using hydrogeochemical indicators and dual isotopes together with the statistical approaches[J]. *Chemosphere*, 2020, **243**: 125364.
- [13] Phillips D L, Gregg J W. Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources[J]. *Oecologia*, 2003, **136**(2): 261-269.
- [14] 孟志龙, 杨永刚, 秦作栋, 等. 汾河下游流域水体硝酸盐污染过程同位素示踪[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(3): 1066-1072.
- Meng Z L, Yang Y G, Qin Z D, *et al.* Isotopic tracing for nitrate pollution process of water body in the lower reaches of Fenhe River[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(3): 1066-1072.
- [15] Ryu H D, Kim M S, Chung E G, *et al.* Assessment and identification of nitrogen pollution sources in the Cheongmi River with intensive livestock farming areas, Korea[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(14): 13499-13510.
- [16] Huang X P, Huang L M, Yue W Z. The characteristics of nutrients and eutrophication in the Pearl River estuary, South China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, **47**(1-6): 30-36.
- [17] McLaughlin K, Nezlin N P, Howard M D A, *et al.* Rapid nitrification of wastewater ammonium near coastal ocean outfalls, Southern California, USA [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2017, **186**: 263-275.
- [18] 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.
- [19] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- [20] 吴文欢, 何小娟, 吴海露, 等. 运用氮、氧双同位素技术研究永安江硝酸盐来源[J]. *生态与农村环境学报*, 2016, **32**(5): 802-807.
- Wu W H, He X J, Wu H L, *et al.* Identification of sources of nitrate in the Yongan River with isotopic Technology[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2016, **32**(5): 802-807.
- [21] 袁洁. 汉江流域上游氮污染的时空变化格局及其来源解析 [D]. 武汉: 中国科学院武汉植物园, 2017. 25.
- Yuan J. Spatial and temporal variations and source identification of nitrogen pollution in the upper Han River[D]. Wuhan: The Wuhan Botanical Garden of the Chinese Academy of Sciences, 2017. 25.
- [22] Lee J, Park T, Kim M S, *et al.* Stable isotope on the evaluation of water quality in the presence of WWTPs in rivers [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(18): 18175-18182.
- [23] Freyer H D. Seasonal trends of NH_4^+ and NO_3^- nitrogen isotope composition in rain collected at Julich, Germany [J]. *Tellus*, 1978, **30**(1): 83-92.
- [24] 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.
- [25] 贺国平, 刘培斌, 慕星, 等. 永定河冲洪积扇地下水中硝酸盐来源的同位素识别 [J]. *水利学报*, 2016, **47**(4): 582-588.
- He G P, Liu P B, Mu X, *et al.* Identification of nitrate sources in groundwater in the Yongding River alluvial fan with isotope technology [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2016, **47**(4): 582-588.
- [26] 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* [M]. 2nd ed. New Jersey: Blackwell Publishing, 2007. 375-449.
- [27] 邢萌, 刘卫国. 济河、濰河硝酸盐端元贡献比例——基于硝酸盐氮、氧同位素研究[J]. *地球环境学报*, 2016, **7**(1): 27-36.
- Xing M, Liu W G. Nitrate source proportional contributions in the Chanhe and Bahe Rivers - Using its isotopic ratios in combination with a Bayesian isotope mixing mode[J]. *Journal of Earth Environment*, 2016, **7**(1): 27-36.
- [28] 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*, 2015, **120**(4): 661-672.
- [29] 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.
- [30] Kendall C, McDonnell J J. Isotope tracers in catchment hydrology[M]. Amsterdam: Elsevier, 1998. 519-576.
- [31] 庞凤梅, 吴文良, 孟凡乔, 等. 利用氮、氧稳定同位素识别地下水硝酸盐污染源研究进展 [J]. *农业环境与发展*, 2011, **28**(4): 64-69.
- Pang F M, Wu W L, Meng F Q, *et al.* Identification of nitrate source in groundwater using dual isotope ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) methods [J]. *Agro-Environment and Development*, 2011, **28**(4): 64-69.
- [32] Xing M, Liu W G. Using dual isotopes to identify sources and transformations of nitrogen in water catchments with different land uses, Loess Plateau of China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(1): 388-401.
- [33] 刘贯群, 周书玉, 黄修东, 等. 多种方法识别青岛大沽河平原区地下水硝酸盐污染来源 [J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(1): 347-356.
- Liu G Q, Zhou S Y, Huang X D, *et al.* Multiple methods to recognize sources of underground water nitrate contamination in plain area of Dagu River, Qingdao, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(1): 347-356.
- [34] 张妍, 张秋英, 李发东, 等. 基于稳定同位素和贝叶斯模型

的引黄灌区地下水硝酸盐污染源解析[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2019, 27(3): 484-493.

Zhang Y, Zhang Q Y, Li F D, *et al.* Source identification of nitrate contamination of groundwater in Yellow River Irrigation Districts using stable isotopes and Bayesian model[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2019, 27(3): 484-493.

[35] 闫亚男, 张列宇, 席北斗, 等. 改良化粪池/地下土壤渗滤系统处理农村生活污水[J]. 中国给水排水, 2011, 27(10): 69-72.

Yan Y N, Zhang L Y, Xi B D, *et al.* Treatment of rural domestic sewage by modified septic tanks/subsurface soil infiltration system [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(10): 69-72.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2019年11月19日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单.《环境科学》连续18次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号.“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定.该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响.

环 境 科 学

CONTENTS

Contribution of Emissions from the Iron and Steel Industry to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (2981)
Interannual Characteristics of Fine Particulate Matter in North China and Its Relationship with Land Use and Land Cover Change	YANG Wei, JIANG Xiao-li (2995)
Evaluation of the Reduction in PM _{2.5} Concentration During the National Traditional Games of Ethnic Minorities in Zhengzhou	WANG Shen-bo, LOU Ya-min, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (3004)
Pollution Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Chengdu in Summer and Winter	FENG Yan-peng, ZHANG Jun-ke, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (3012)
Analysis of Transport Pathways and Potential Sources of Atmospheric Particulate Matter in Zigong, in South of Sichuan Province	LEI Yu, ZHANG Xiao-ling, KANG Ping, <i>et al.</i> (3021)
Source Composition Spectrum of Volatile Organic Compounds in Typical Industries in Sichuan	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, HAN Li, <i>et al.</i> (3031)
Source Profiles of Industrial Emission-Based VOCs in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, ZHOU Xiao-ling, <i>et al.</i> (3042)
Emission Characteristics and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds from Typical Factories in Zhengzhou	QI Yi-jin, NI Jing-wei, ZHAO Dong-xu, <i>et al.</i> (3056)
Characteristics, Source Apportionment, and Environmental Impact of Volatile Organic Compounds in Summer in Yangquan	NIU Yue-yuan, LIU Zhuo-cheng, LI Ru-mei, <i>et al.</i> (3066)
Characteristics and Reactivity of VOCs in Hangzhou During a Typical Photochemical Pollution Episode	JING Sheng-ao, YE Xu-hong, GAO Ya-qin, <i>et al.</i> (3076)
Pollution Characteristics and Sensitivity of Surface Ozone in a Typical Heavy-Industry City of the North China Plain in Summer	OU Sheng-ju, WEI Wei, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (3085)
Source Apportionment of Atmospheric Ammonia; Sensitivity Test Based on Stable Isotope Analysis in R Language	GU Meng-na, PAN Yue-peng, HE Yue-xin, <i>et al.</i> (3095)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Mercury Speciation in Suzhou	LU Ren-jie, WU Ye-zheng, ZHANG Xiao-jie, <i>et al.</i> (3102)
Emission Characteristics of Light-Duty Gasoline Vehicle Exhaust Based on Acceleration Simulation Mode	XIE Yan, LIAO Song-di, ZHU Man-ni, <i>et al.</i> (3112)
Comparative Analysis of NO _x Emission Characteristics of Non-Ultra-Low- and Ultra-Low-Emission Coal-Fired Power Units During the Start-Up Process	LI Hui, ZHU Fa-hua, SUN Xue-li, <i>et al.</i> (3121)
Source Identification and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particles of Urban Road Dust from Xingtai City	SONG Yi, LU Xin-wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (3130)
Impacts of Leaf Surface Micromorphology Variation on the Ability to Capture Particulate Matter	WEI Wen-jun, WANG Bing, NIU Xiang (3136)
Analysis of Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Characteristics and Vapor Sources of Precipitation in the Guanzhong Plain	ZHAO Ming-hua, LU Yan-wei, Rachana Heng, <i>et al.</i> (3148)
Analysis of Nitrate Sources in Different Waters of a Karst Basin	TIAN Yong-zhu, HAN Zhi-wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (3157)
Analysis of Nitrogen Pollution and Its Pollution Sources in the Muli River Basin	QI Ran, XU Fei-fei, YANG Fan, <i>et al.</i> (3165)
Temporal and Spatial Variation Patterns of the Environmental Elements in the Sediments of the Liaohu Estuary and the Related Influencing Factors	QI Yue, SUN Yong-guang, MA Gong-bo, <i>et al.</i> (3175)
Transport Characteristics of Phosphorus Sources at the Multi-scale Watershed and the Associated Ecological Effects on Poyang Lake	WANG Shuo-yue, GAO Yang, LU Yao, <i>et al.</i> (3186)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in the River of a Typical Bay Watershed	WANG Lei, WANG Wen-dong, LIU Dong, <i>et al.</i> (3194)
Concentrations of Typical Perfluoroalkyl Acids and Contributions of Their Precursors in the Water of the Le'an River in China	ZHANG Hui, WANG Shi-liang, YU Yang (3204)
Distribution Characteristics of Microplastics in Surface Water and Sediments of Haizhou Bay, Lianyungang	LI Zheng, GAO Chun-mei, YANG Jin-long, <i>et al.</i> (3212)
Profiles and Risk of Antibiotic Resistance Genes in Domestic Wells in the Maozhou River Basin	WU Dai-ling, ZOU Hai-yan, HE Lu-xi, <i>et al.</i> (3222)
Release Mechanisms of Iron and Manganese from Sediments in Jinpen Reservoir	LU Lin-chao, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (3231)
Characterization of Microplastic Pollution of Sediments from Urban Lakes	WANG Xuan, NIU Si-ping, SONG Xiao-long, <i>et al.</i> (3240)
Structural Characteristics of Microbial Communities in the Sediments of the Niyang River in Tibet	LIU Xiao-dan, HUANG Yi, WANG Yong-hua, <i>et al.</i> (3249)
Combined Effects of Erythromycin and Nutrients on Microalgae in Seawater	WANG Na, ZHAO Wei-hong, MIAO Hui (3257)
Longitudinal Distribution of Benthic Macroinvertebrates Affected by a Hydropower Plant Cascade in the Mudan River	WEN Jia-qi, WANG Hao-ran, CHEN Yong-can, <i>et al.</i> (3266)
Analysis of Rainwater Runoff Pollution Characteristics of Various Typical Underlying Surfaces in Ningbo	XU Yu-jie, GONG Yue-min, BI Jun-peng, <i>et al.</i> (3275)
Water Quality and Bacterial Population Driving Mechanism of Algae Vertical Succession in Stratified Reservoir	YAN Miao-miao, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (3285)
Distribution Characteristics of Disinfection By-Products and the Effects of Booster Chlorination in Long-Distance Water Supply Systems	BI Wei-wei, YE Sheng, YU Jian-quan, <i>et al.</i> (3297)
Occurrence and Prediction Model of Disinfection By-Products in Tap Water	LIU Jun-ping, CHEN Jing-ji, SONG Ya-li, <i>et al.</i> (3307)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cadmium in Water by Alkali and Magnetic Composite Modified Wheat Straw Biochar	CUI Zhi-wen, REN Yan-fang, WANG Wei, <i>et al.</i> (3315)
Enhanced Chromate (VI) Removal Characteristics and Mechanism Using Graphene Oxide Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron Coupled with a Weak Magnetic Field (GO-nFe ⁰ /WMF)	JI Meng, BAO Jian-guo, ZHU Xiao-wei, <i>et al.</i> (3326)
Characteristics and Influencing Factors of Monothioarsenate Adsorption on Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, ZHANG Jin-xian, <i>et al.</i> (3337)
Fast Start-Up ANAMMOX Operation Strategy and Flora Characteristics of a Biofilter	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (3345)
Effects of Aeration Strategy on Denitrifying Performance of Activated Sludge Processes in Treating Low-Carbon-Source Municipal Wastewater	ZHANG Xin-ni, CHI Yu-lei, WANG Qian, <i>et al.</i> (3356)
Effect of Hydroxylamine on Community of ANAMMOX Sludge	XING Chong-yang, FAN Yu-chen, CHEN Xuan, <i>et al.</i> (3365)
Microbial Diversity of Filamentous Sludge Bulking at Low Temperature	GAO Chun-di, ZHANG Na, HAN Hui, <i>et al.</i> (3373)
Main Influencing Factors and Strengthening of Anaerobic Transformation of Excess Sludge in China	DONG Bin, GAO Jun, CHEN Si-si, <i>et al.</i> (3384)
Relationship Between CO ₂ and CH ₄ Emissions in Urban Rivers and Sewage Discharging from a Municipal Drainage Network	LI Lei, CHEN Hao, ZHU Yi, <i>et al.</i> (3392)
Effects of Controlled-Release Urea Application on N ₂ O Emission in Maize-Cultivated Sandy Loam Soil	JIANG You-jin, YUAN Jun-ji, DING Wei-xin, <i>et al.</i> (3402)
Greenhouse Gas Emissions for Typical Open-Field Vegetable Production in China	ZHANG Fen, CHENG Tai-hong, CHEN Xin-ping, <i>et al.</i> (3410)
Effects of Water Management on Soil Properties and Cd Behavior of Typical Paddy Soils	HUANG Jing, LI Xin-yang, WEN Sha, <i>et al.</i> (3418)
Effect of Mn-Modified Biochar on the Characteristics of Aggregate Structure and the Content of Cd in Weakly Alkaline Cd-Contaminated Soil	SUN Tong, FU Yu-tong, LI Ke, <i>et al.</i> (3426)
Effects of the Immobilization of Cadmium in Soil Alone or Combined with Foliar Application of Selenium on Cadmium Accumulation in the Plants of Different Genotypes of Tsai-tai	CAO Kun-kun, LI Cheng-cheng, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (3434)
Effects of Foliar Spraying of 2,3-dimercaptosuccinic Acid on Cadmium Uptake, Transport, and Antioxidant System in Rice Seedlings	YANG Xiao-rong, HUANG Yong-chun, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (3441)