

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

PM_{2.5}污染对我国健康负担和经济损失的影响

李勇, 廖琴, 赵秀阁, 白云, 陶燕

PM_{2.5}

• 中风

PM_{2.5}控制目标
健康经济效益

• 冠心病

• 呼吸系统疾病

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年4月

第42卷 第4期
Vol.42 No.4

目次

京津冀及周边地区秋冬季大气污染物排放变化因素解析	唐倩, 郑博, 薛文博, 张强, 雷宇, 贺克斌 (1591)
珠江三角洲大气光化学氧化剂(O_3)与 $PM_{2.5}$ 复合超标污染特征及气象影响因素	颜丰华, 陈伟华, 常鸣, 王伟文, 刘永林, 钟部卿, 毛敬英, 杨士士, 王雪梅, 刘焯芳 (1600)
广州市臭氧污染溯源:基于拉格朗日光化学轨迹模型的案例分析	裴成磊, 牟江山, 张英南, 申恒青, 陈玉茹, 黄杰生, 丁浩然, 李成柳 (1615)
运城秋冬季大气细粒子化学组成特征及来源解析	赵清, 李杏茹, 王国选, 张兰, 杨阳, 刘永桥, 孙宁宁, 黄禹, 雷文凯, 刘新罡 (1626)
降雪后24 h内大气中多环芳烃的变化规律	范慧泽, 祝富杰, 胡鹏持, 马万里 (1636)
道路扬尘中 $PM_{2.5}$ 粒度乘数的测定方法及特征	李冬, 陈建华, 张月帆, 高忠阳, 高健, 张凯, 竹双 (1642)
铸造行业挥发性有机物排放成分谱及影响	高爽, 李时蓓, 伯鑫, 李厚宇, 舒木水, 谈默, 屈加豹, 雷团团 (1649)
燃煤电厂和垃圾焚烧电厂燃烧产物中卤代多环芳烃的赋存特征和毒性风险	倪秀峰, 王儒威, 蔡飞旋, 蔡家伟 (1660)
兰州市春季微生物气溶胶浓度、粒径及细菌群落结构分布特性	赵炜, 李杰, 谢慧娜, 张莉红, 王亚娥 (1668)
大气污染排放格局优化方法及案例	李敏辉, 廖程浩, 常树诚, 张永波, 杨柳林, 曾武涛 (1679)
$PM_{2.5}$ 污染对我国健康负担和经济损失的影响	李勇, 廖琴, 赵秀阁, 白云, 陶燕 (1688)
基于多同位素的不同土地利用区域水体硝酸盐源解析	金赞芳, 胡晶, 吴爱静, 李光耀, 张文辽, 李非里 (1696)
新疆叶尔羌河流域地表水水化学特征及控制因素	张杰, 周金龙, 曾妍妍, 涂治, 纪媛媛, 孙英, 雷米 (1706)
漓江流域水体中重金属污染特征及健康风险评价	黄宏伟, 肖河, 王敦球, 席北斗, 孙晓杰, 李洁月, 李向奎 (1714)
近20年来鄱阳湖流域泛滥平原沉积物微量元素含量与污染变化	李括, 杨柯, 彭敏, 刘飞, 杨峥, 赵传冬, 成杭新 (1724)
汾河流域浅层地下水水化学和氢氧稳定同位素特征及其指示意义	刘鑫, 向伟, 司炳成 (1739)
会仙岩溶湿地地下水主要离子特征及成因分析	李军, 邹胜章, 赵一, 赵瑞科, 党志文, 潘民强, 朱丹尼, 周长松 (1750)
贵州威宁草海流域地下水水化学特征及无机碳通量估算	曹星星, 吴攀, 杨诗笛, 刘闪, 廖家豪 (1761)
辽宁典型海域表层海水中在用化学农药浓度水平与潜在生态风险	杜静, 胡超魁, 解怀君, 田甲申, 李爱, 谢晴, 吴金浩, 宋伦 (1772)
辽河流域土壤中微(中)塑料的丰度、特征及潜在来源	韩丽花, 徐笠, 李巧玲, 陆安祥, 殷敬伟, 田佳宇 (1781)
津冀辽地区典型湖库沉积物PAHs污染特征及来源解析	吴鹏, 鲁逸人, 李慧, 郑天娇子, 程云轩, 焦立新 (1791)
环太湖河流及湖体中有机磷酸酯的污染特征和风险评价	张文萍, 张振飞, 郭昌胜, 吕佳佩, 邓洋慧, 张恒, 徐建 (1801)
太湖表层水体典型抗生素时空分布和生态风险评价	丁剑楠, 刘舒娇, 邹杰明, 石溪哲, 邹华, 史红星 (1811)
淮河流域南四湖可挥发性有机物污染特征及风险评价	程云轩, 高秋生, 李捷, 李慧, 吴鹏, 焦立新 (1820)
三亚河沉积物PAHs和PCBs的分布、来源及风险评价	詹咏, 韦婷婷, 叶汇彬, 董滨, 张领军, 黄远东 (1830)
三峡库区非点源污染氮磷负荷时空变化及其来源解析	李明龙, 贾梦丹, 孙天成, 褚琳, 李朝霞 (1839)
反硝化细菌、硝酸钙和锆改性沸石联用对底泥中氮磷迁移转化的影响及硝态氮释放风险评估	辛慧敏, 李建伟, 詹艳慧 (1847)
锁磷剂联合好氧反硝化菌修复富营养化水体	李炳堂, 周志勤, Ravi Naidu, 胡智泉, 郭大滨, 陈嘉鑫 (1861)
太湖蓝藻胞内有机质的微生物降解	张巧颖, 孙伟, 杜瑛珣, 巩小丽 (1870)
青藏高原拉萨河流域附石藻类群落结构特征及其驱动因子分析	魏俊伟, 李鸿然, 汪兴中, 齐文华, 汪洋, 赵彬洁, 谭香, 张全发 (1879)
基于EEMs与UV-vis分析苏州汛期景观河道中DOM光谱特性与来源	何杰, 朱学惠, 魏彬, 李学艳, 汤如涛, 林欣, 周飞, 司壮壮 (1889)
老化前后轮胎磨损微粒与聚氯乙烯微粒对抗生素的吸附-解吸行为	范秀磊, 邹峰峰, 刘加强, 李莹, 刘强, 侯俊 (1901)
磁性铁基改性生物炭去除水中氨氮	王芳君, 桑倩倩, 邓颖, 赵元添, 杨娅, 陈永志, 马娟 (1913)
城市污水处理厂进水氨氧化菌对活性污泥系统的季节性影响	于莉芳, 汪宇, 滑思思, 李韧, 张兴秀, 惠晓飞 (1923)
基于粒径分化的厌氧氨氧化污泥性能与微生物多样性分析	王晓瞳, 杨宏 (1930)
ClO_2 消毒工艺对污水处理厂出水超级耐药基因的影响	程春燕, 李海北, 梁永兵, 师丹阳, 陈郑珊, 杨栋, 焦巧瑞, 邵一帆, 李君文, 金敏 (1939)
微塑料PES与2,4-DCP复合污染对厌氧污泥胞外聚合物与微生物群落的影响	林旭萌, 宿程远, 吴淑敏, 黄嫒, 邓雪, 林香凤, 黄尊, 魏佳林 (1946)
城镇污水处理厂污泥泥质监测及资源化风险评价	李娟, 李金香, 杨妍妍 (1956)
气候变暖对冻结期黑土碳氮循环关键过程及指标的影响	王子龙, 刘传兴, 姜秋香, 李世强, 柴迅 (1967)
沼液秸秆联用对滨海围垦田土壤重金属迁移及形态变化的影响	王伟, 周珺楠, 汤逸帆, 申建华, 韩建刚 (1979)
地块尺度城市土地质量地球化学调查方法:以雄安新区起步区为例	周亚龙, 郭志娟, 刘飞, 韩伟, 孔牧, 赵传冬, 刘爱涛, 彭敏, 王乔林, 王成文 (1989)
雄安新区农田土壤-农作物系统重金属潜在生态风险评估及其源解析	周亚龙, 杨志斌, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟 (2003)
地质背景农田土壤下不同水稻品种对Cd的累积特征及影响因素	代子雯, 方成, 孙斌, 魏志敏, 胡锋, 李辉信, 徐莉 (2016)
不同外源硒对镉污染土壤中小白菜生长及镉吸收的影响	刘杨, 齐明星, 王敏, 刘娜娜, Pornpimol Kleawsampanjai, 周菲, 翟辉, 王梦柯, 任蕊, 梁东丽 (2024)
影响不同农作物镉富集系数的土壤因素	陈洁, 王娟, 王怡雯, 姚启星, 苏德纯 (2031)
Cd胁迫下不同外源植物激素对水稻幼苗抗氧化系统及Cd吸收积累的影响	张盛楠, 黄益宗, 李颜, 保琼莉, 黄永春 (2040)
不同有机物料对水稻根表铁膜及砷镉吸收转运的影响	李开叶, 赵婷婷, 陈佳, 赵秀兰 (2047)
铜尾矿坝及其周边土壤真菌群落结构与功能多样性	陈建文, 张红, 李君剑, 刘勇 (2056)
微生物群落驱动AM真菌、生物炭及联合改良沙化土壤作用潜力	张哲超, 杨久扬, 郝百惠, 郝利君, 罗俊清, 李雪, 刁风伟, 张璟霞, 郭伟 (2066)
动物粪便施肥措施促进耐药基因在粪便-土壤-蔬菜之间的散播	张红娜, 董梦洁, 周玉法, 孙佳欣, 常美洁, 翟真真 (2080)
区域水生态文明建设绩效评价及障碍诊断模型的建立与应用	万炳彤, 鲍学英, 赵建昌, 李爱春 (2089)
《环境科学》征订启事(1738) 《环境科学》征稿简则(1790) 信息(1860, 1878, 1900)	

基于多同位素的不同土地利用区域水体硝酸盐源解析

金赞芳, 胡晶, 吴爱静, 李光耀, 张文辽, 李非里*

(浙江工业大学环境学院, 杭州 310032)

摘要: 不同的土地利用类型对所在流域内的水质产生不同的影响. 本研究选取典型城市河流(京杭运河杭州段)和典型山林农业区河流(余英溪)为研究对象, 利用多同位素技术($\delta\text{D-H}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$) 结合稳定同位素(stable isotope analysis in R, SIAR)模型, 对运河和余英溪的硝酸盐来源进行了识别并计算了各污染源的贡献率. 结果表明, 运河和余英溪均存在不同程度的氮污染, 运河以 NO_3^- -N和 NH_4^+ -N为主, 余英溪以 NO_3^- -N为主. 运河和余英溪水的氢氧同位素($\delta\text{D-H}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$)沿当地大气降水线分布, 两者存在明显线性关系($R^2 = 0.78$), 表明降水是这两条河流的主要补给源. 运河和余英溪水体的 NO_3^- 的氮同位素值($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$)均小于15‰, 说明这两条河流中主要存在硝化作用. 部分运河水样 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-/\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值介于1.3~2.1之间且伴随着低浓度的DO和 NO_2^- , 可见部分运河水体存在反硝化作用. 运河水样 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值(均值:6.1‰)明显高于余英溪水样 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值(均值:2.3‰). 各 NO_3^- 源对运河的贡献率:生活污水/粪肥(37.0%)>土壤氮(35.7%)>化学肥料(19.1%)>降水(8.2%); 对余英溪的贡献率:化学肥料(46.1%)>土壤氮(22.8%)>降水(17.3%)>生活污水/粪肥(13.8%). 在人类活动强度大的城市区域的河流(运河)中由于生活污水的零星排放和城市降雨径流的汇入导致生活污水/粪肥类氮源的污染明显加剧. 化学肥料不可避免地成为山林农业区河流(余英溪)的主要污染源, 可见农业面源污染带给所在区域水体的氮污染已非常严重. 人类活动强度大的区域, 降水对于水体 NO_3^- 的贡献降低. 反硝化作用产生的同位素分馏对利用SIAR模型计算各 NO_3^- 源的贡献率产生不同程度的影响, 其中对生活污水/粪肥和化学肥料的影响很大, 对土壤氮的影响其次, 对降水的影响最低.

关键词: 土地利用; 硝酸盐; 氢氧同位素; 氮氧同位素; 稳定同位素模型

中图分类号: X142; X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)04-1696-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202009094

Identify the Nitrate Sources in Different Land Use Areas Based on Multiple Isotopes

JIN Zan-fang, HU Jing, WU Ai-jing, LI Guang-yao, ZHANG Wen-liao, LI Fei-li*

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

Abstract: Different land uses have different impacts on the water quality of the region. Multiple isotopes ($\delta\text{D-H}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$) and the SIAR (stable isotope analysis in R) model were applied to identify the nitrate sources and estimate the proportional contributions of multiple nitrate sources in a river in a typical urban area (the Grand Canal, Hangzhou) and a river in a typical forest and agricultural area (Yuying River). The results indicated that there were different degrees of nitrogen pollution in the Grand Canal and Yuying River; NO_3^- -N and NH_4^+ -N are the predominant forms of nitrogen in the Grand Canal, and the primary form of nitrogen in Yuying River was NO_3^- -N. There was an obvious linear relationship between the hydrogen and oxygen isotopes ($R^2 = 0.78$). The $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ values for the Grand Canal and Yuying River were distributed along the local meteoric waterline, indicating that precipitation served as the primary water source in these rivers. All of the $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ values of the Grand Canal and Yuying River were lower than 15‰. It was revealed that nitrification, rather than denitrification, was the primary N cycling process in the two rivers. The $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-/\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ ratios of some of the samples from the Grand Canal ranged from 1.3 to 2.1, accompanied by low concentrations of DO and NO_2^- , indicating that denitrification existed in some sections of the Grand Canal. The $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ values of the samples from the Grand Canal (average: 6.1‰) were higher than those from the Yuying River (average: 2.3‰). The NO_3^- source contributions differed significantly between the Grand Canal and Yuying River. The contributions of NO_3^- sources in the Grand Canal were sewage/manure (37.0%)>soil nitrogen (35.7%)>chemical fertilizer (19.1%)>precipitation (8.2%), and those in the Yuying River were chemical fertilizer (46.1%)>soil nitrogen (22.8%)>precipitation (17.3%)>sewage/manure (13.8%). The contribution of the sewage/manure was substantially increased in the Grand Canal in the urban area with stronger human activities primarily due to the sporadic discharge of domestic sewage and urban runoff. Chemical fertilizer is the main NO_3^- source in the Yuying River near the forest and agricultural area, suggesting that the nitrogen pollution caused by agricultural non-point sources was extremely serious. The contribution of precipitation decreased in the areas of substantial human activities. The isotopic fractionation produced by denitrification was affected by the contributions of the NO_3^- sources, which were calculated by SIAR model. Sewage/manure and chemical fertilizer produced significant impacts, followed by soil nitrogen and precipitation.

Key words: land use; nitrate; hydrogen and oxygen isotopes; nitrogen and oxygen isotopes; SIAR model

收稿日期: 2020-09-09; 修订日期: 2020-09-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(41673097, 41373122)

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

* 通信作者, E-mail: lifeili@zjut.edu.cn

水资源是人类维系生命和发展的基础物质,近年来,随着城市化进程的加快、经济的快速发展以及工农业生产活动强度的增加,含氮化合物已成为地表水环境中广泛存在的污染物,其中硝酸盐(NO_3^-)是地表河流中氮的主要存在形式^[1~3]. 在全球河流中, NO_3^- 的实际浓度大于生态系统适宜的 NO_3^- 浓度,世界卫生组织(WHO)规定饮用水中硝酸盐(以氮计)的最大允许限量仅为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,过量硝酸盐会对水生生态系统和人类健康构成严重威胁^[4, 5]. 地表水,特别是城市水体中过量氮负荷加速了微生物的生长和氧气的消耗,并导致水体富营养化,甚至水生生态系统会发生缺氧现象,导致水生生物大量死亡^[6~10]. 2018 年“6.5”环境日,环境保护部宣传教育中心联合阿里巴巴公益基金会和高德地图共同推出环境地图,其中显示,北上广深一线城市水质恶化问题非常严重,深圳水质监测点的黑臭水占比达到 70% 以上. 富营养化的城市水体给群众带来了极差的感官体验,严重影响着我国城市的良好发展. 因此确定水体 NO_3^- 来源,控制城市水体氮污染显得尤为重要.

水体中 NO_3^- 污染来源复杂多样,包括自然源:降水和土壤有机氮,和人为源:化学肥料、生活污水/粪肥以及工业废水等. 不同来源的 NO_3^- 具有特有的氮、氧同位素特征^[11~15]. 近年来,氮氧同位素结合稳定同位素源解析(stable isotope analysis in R, SIAR)模型被成功运用于水体中各 NO_3^- 污染源贡献率的定量研究^[16~24]. Soto 等^[24] 研究加拿大西部的温尼伯湖流域发现,靠近城区的阿西尼泊因河段 62% NO_3^- 来源于生活污水和粪肥,农业区的红河段中约 40% 的 NO_3^- 主要来自化学肥料. 不同的土地利用条件下,地表水 NO_3^- 来源差异显著. 因此,由土地利用类型的变化引起的流域氮污染已经成为研究的热点问题之一^[17, 23, 24].

本文选择京杭运河杭州段(运河)作为典型城市河流,杭州重要的水源地之一的余英溪作为典型山林农业区河流,进行以下研究:①分析河流氮的形态,探索可能存在的氮的迁移转化过程;②利用水的氢氧同位素确定河流水的主要来源;③利用 NO_3^- 氮氧同位素技术结合 SIAR 模型估算京杭运河和余英溪各 NO_3^- 源的贡献率,解析城市水体和农业区水体 NO_3^- 来源的差异,进而探讨同位素分馏对 SIAR 模型估算结果的影响,以为不同土地利用类型区域的河流氮污染的控制提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域介绍

运河($30^\circ 19' 02'' \text{N}$, $120^\circ 08' 03'' \text{E}$)位于杭州市中

心主城区,全长约 13 km,河道平均面宽 80 m,平均水深 2.31 ~ 4.77 m,是杭州市的基本航道,也是城市排洪防涝的骨干河道. 由于其水位较低,因此会接受城市河网其他支流的汇入. 河道禁止排放生活污水. 为了改善运河水质,每年引钱塘江水冲刷运河. 已有研究表明运河氨氮(以氮计)为 $0.31 \sim 1.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,超过了地表水环境质量标准(氨氮 $\leq 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[25]. 运河上采样点 D1 ~ D15 为运河干流, D16 ~ D25 为支流(图 1). 余英溪($30^\circ 31' 30'' \text{N}$, $119^\circ 52' 52'' \text{E}$)属于杭州市西部东苕溪支流,全长 14.9 km,流域属于山林农业区,其中 S1 ~ S4 位于余英溪上游,土地利用主要以原始山林为主; S5 ~ S7 位于对河口水库,库容 1.469 亿 m^3 ,供水人口 13.8 万,库区附近主要的农业活动是经济林(竹林和果树等种植); S8 ~ S11 为水库下游,地势平缓,流速较慢,农作物以水稻和油菜种植为主并伴有蔬菜种植,农村居民生活区面积增加. 经济林和蔬菜种植施用一定的化肥和粪肥. 水稻和油菜种植施用化肥^[15]. 农村居民区的污水通过小型生活污水处理设施处理后排入河流. 运河和余英溪所在区域位于亚热带季风气候区,温暖湿润、四季分明,多年年均气温为 17.2°C ,年均降雨量为 1547.3 mm, 4 ~ 10 月为汛期, 11 ~ 次年 3 月为非汛期.

1.2 样品采集

按照国家环境保护总局“地表水和污水检测技术规范(HJ/T 91-2002)”,在京杭运河杭州段和余英溪上分别布置 25 和 11 个采样点(图 1),分别采

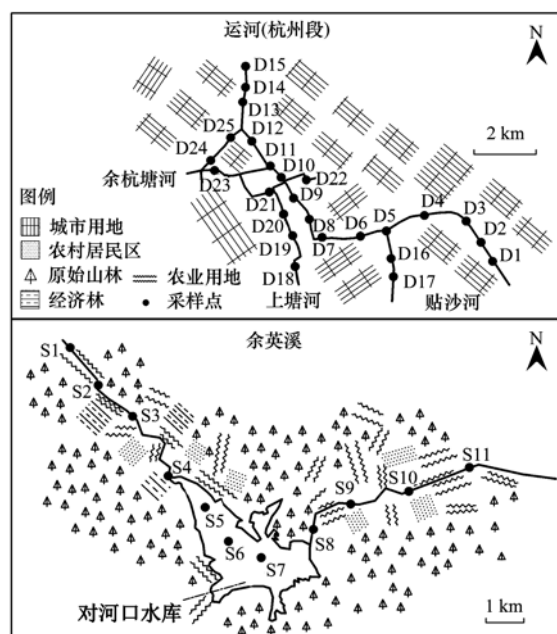


图 1 京杭运河杭州段和余英溪采样点布示意

Fig. 1 Sampling sites in the Grand Canal (Hangzhou) and Yuying River

集非汛期(2018年1月)和汛期(2018年9月)水样^[26]. 每个点位用便携式采水器在水面以下约50 cm处采集500 mL河水,装入聚乙烯样品瓶中,及时带回实验室.

1.3 样品分析

溶解氧(DO,雷磁,JPB-607A)在现场测定. 水体五日生化需氧量(BOD₅)使用五日培养法测定(HJ 505-2009)^[27]. 将水样用0.45 μm滤膜过滤后,装入60 mL聚乙烯小瓶中,使用离子色谱仪(戴安ICS-900)测定水中无机离子(NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺、Cl⁻和Na⁺),未及分析的水样置于-18℃冰箱中冷冻保存. 使用碱性过硫酸钾-分光光度法(HJ 636-2012)测定水样的总氮(TN),以及经0.45 μm微孔滤膜过滤后水样中的溶解性总氮(DTN),未及分析的水样置于-4℃冰箱中冷冻保存,一周内完成测试^[28]. 可溶性无机氮(DIN)为: DIN = 硝态氮(NO₃⁻-N) + 亚硝态氮(NO₂⁻-N) + 氨氮(NH₄⁺-N),可溶性有机氮(DON)为: DON = DTN - DIN; 颗粒态的氮(PN)为 PN = TN - DTN.

运河部分水样(D1、D6、D9、D11、D13、D15、D17、D18、D21、D22和D25)和余英溪部分(S2、S4、S6、S8、S9、S10和S11),经0.22 μm微孔滤膜过滤后,装入60 mL聚乙烯小瓶中,用于水的氢、氧同位素测定和硝酸盐的氮、氧同位素测定,未及分析的水样置于-18℃冰箱中冷冻保存(图1). δD-H₂O和δ¹⁸O-H₂O的分析采用TC-EA高温裂解制备出H₂和CO后通过同位素分析仪(Picarro L2140-i)测定,标准误差分别为0.5‰和0.1‰. δ¹⁵N-NO₃⁻和δ¹⁸O-NO₃⁻用细菌反硝化法测定^[29,30]. 选择缺乏N₂O酶活性的反硝化细菌(*Pseudomonas aureofaciens*),将水样中的NO₃⁻全部转化为N₂O,使用同位素质谱仪(Thermo Delta V Advantage)测定¹⁵N/¹⁴N和O¹⁸/O¹⁶, δ¹⁵N-NO₃⁻和δ¹⁸O-NO₃⁻标准误差分别为0.3‰和0.5‰.

同位素的相对比值根据公式(1)计算:

$$\delta_{\text{样品}} = [(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}}) - 1] \times 1000 \quad (1)$$

式中,δ_{样品}为样品的同位素比值(‰),R是重同位素与轻同位素的比值,即D/H、¹⁵N/¹⁴N和O¹⁸/O¹⁶,氮同位素参照标准是标准大气(AIR),氢同位素和氧同位素参照标准是维也纳标准平均海水(Vienna standard mean oceanic water, V-SMOW).

1.4 稳定同位素源解析模型

本研究使用稳定同位素源解析(SIAR)模型计算对各氮污染源的贡献率^[31]. SIAR模型表达为:

$$X_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^K p_k q_{jk} (S_{jk} + C_{jk})}{\sum_{k=1}^K p_k q_{jk}} + \varepsilon_{ij} \quad (2)$$

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

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

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

式中, X_{ij} 表示第*i*个样品中第*j*种同位素的值($i=1, 2, 3, \dots, N; j=1, 2, 3, \dots, J$); S_{jk} 是第*k*种源中第*j*种同位素的值($k=1, 2, 3, \dots, K$), μ_{jk} 为平均值, ω_{jk}^2 为正态分布的方差; C_{jk} 是第*j*种同位素在第*k*个源上的分馏系数, λ_{jk} 为平均值, τ_{jk}^2 为正态分布的方差; p_k 为第*k*个源的贡献率,它由模型计算得到; q_{jk} 是同位素*j*在第*k*种源中的浓度; ε_{ij} 为残差,表示各混合物间剩下的未量化的变异,平均值为0, σ_j^2 为正态分布的方差.

2 结果与讨论

2.1 水体各形态氮的时空分布

如表1和图2所示,运河水TN浓度为0.89~6.10 mg·L⁻¹,均值为3.23 mg·L⁻¹,高于余英溪1.27~3.60 mg·L⁻¹(均值:2.39 mg·L⁻¹). 依据国家地表水环境质量标准(GB 3838-2002),运河水质要求达到IV类水的标准,运河94%水样TN>1.5 mg·L⁻¹;余英溪水质要求达到Ⅲ类水的标准,余英溪全部水样TN>1.0 mg·L⁻¹,可见水体氮污染的严重性^[32]. 运河水体氮来源广泛:地表径流、生活污水的漏排、城市其他河道来水、土壤氮、降雨以及内源释放,而余英溪氮来源主要有农业生产中化肥和有机肥的施用、地表径流、农村生活污水的漏排、土壤氮以及降雨^[33~36]. 为了改善运河水质,通过杭州配水工程每年约10亿m³的钱塘江水被引入运河^[37]. 运河水TN高于钱塘江配水的TN(均值:2.55 mg·L⁻¹)^[38]. 如表1和图2所示,运河水有机质(BOD₅)平均含量为1.66 mg·L⁻¹、DON浓度均值为0.95 mg·L⁻¹、PN浓度均值为0.43 mg·L⁻¹,均高于余英溪BOD₅(均值:0.43 mg·L⁻¹)、DON(均值:0.69 mg·L⁻¹)和PN(均值:0.32 mg·L⁻¹). 已有研究表明,城市径流等面源污染已被美国环保署列为导致全美河流和湖泊污染的第三大污染源^[39]. 我国城市径流中各主要污染物平均浓度均远高于我国地表水环境质量V类标准,以北京为例,COD和TN的超标倍数分别为13.55和15.97^[40~43]. Yang等^[43]开展了降雨径流对中国武汉3个大小不同的城市湖泊水质影响的研究,结果发现:由地表径流进入3个湖泊的TN从小到大分别为204、442和3448 kg·a⁻¹,给本就

脆弱的湖泊环境带来了很大的负担. 运河横穿整个杭州市区, 杭州市 2019 年主城区人口 813 万人, 城镇化率 78.5%. 城市人口激增, 人类活动更加频繁, 使得地表污染物大量累积(零星生活垃圾和宠物粪便等), 城市降雨径流把地面大量的污染物带入城市水体, 使得水体中悬浮物(TSS)、有机物和氮等污染物含量升高. 另一方面, 生活污水的漏排也会造成运河 TN 升

高. 运河水较高的有机质含量、DON 和 PN 说明城市内剧烈的人类活动是运河水 TN 较高的根本原因. 余英溪所在区域远离主城区, 流域主要土地利用类型为山林(少量经济林)、农业种植区和农村居民区, 约 $550 \sim 650 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 尿素及氮磷钾复合肥用于水稻、蔬菜和经济林种植, 因此农业活动是余英溪氮的主要来源.

表 1 京杭运河杭州段和余英溪水质参数统计¹⁾/mg·L⁻¹

Table 1 Statistical parameters of water quality in the Grand Canal (Hangzhou) and Yuying River/mg·L ⁻¹									
河流	项目	DO	BOD ₅	TN	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	Na ⁺	Cl ⁻
运河	非汛期 (n = 25)	Min	5.6	0.40	1.93	0.25	0.00	0.17	5.51
		Max	8.1	2.90	4.26	1.64	0.00	1.25	20.82
		Ave.	6.8	1.68	3.46	1.14	0.00	0.58	16.12
		S. D.	0.6	0.65	0.56	0.38	0.00	0.24	3.85
	汛期 (n = 25)	Min	2.0	0.30	0.89	0.11	0.00	0.00	5.43
		Max	6.5	3.10	6.10	2.14	0.09	1.62	42.57
		Ave.	4.9	1.64	3.00	1.36	0.02	0.58	22.14
		S. D.	1.3	0.56	1.16	0.55	0.03	0.43	9.52
余英溪	非汛期 (n = 11)	Min	6.1	0.10	1.95	0.79	0.00	0.04	4.79
		Max	7.3	1.20	3.60	2.13	0.00	0.24	9.28
		Ave.	6.6	0.42	2.68	1.39	0.00	0.11	5.85
		S. D.	0.4	0.32	0.55	0.42	0.00	0.05	1.34
	汛期 (n = 11)	Min	4.7	0.00	1.27	1.03	0.00	0.00	4.71
		Max	8.2	0.90	2.65	1.48	0.00	0.13	8.08
		Ave.	6.6	0.44	2.10	1.22	0.00	0.03	5.28
		S. D.	1.1	0.25	0.37	0.13	0.00	0.03	0.98

1) n 表示样品数, Min 表示最小值, Max 表示最大值, Ave 表示平均值, S. D. 表示标准偏差

如表 1 和图 2 所示, 运河水的 NO₃⁻-N 浓度变化范围 0.11 ~ 2.14 mg·L⁻¹, 均值: 1.25 mg·L⁻¹, 其变化范围比余英溪广, 平均浓度比余英溪低 (0.79 ~ 2.13 mg·L⁻¹, 均值: 1.31 mg·L⁻¹). 运河水的 NH₄⁺-N 浓度明显高于余英溪 (运河 0.00 ~ 1.62 mg·L⁻¹, 均值 0.58 mg·L⁻¹, 余英溪 0.00 ~ 0.24 mg·L⁻¹, 均值 0.07 mg·L⁻¹). 运河中 NO₃⁻-N 仅占 TN 的 39%, NH₄⁺-N 占 TN 的 18%. 余英溪中氮的主要存在形式是 NO₃⁻-N, 约占 TN 的 55%. 从表 1 可以看出, 运河 DO 浓度变化范围较广: 2.0 ~ 8.1 mg·L⁻¹ (均值: 5.9 mg·L⁻¹), 而余英溪 DO 浓度总体维持在较高水平 (4.7 ~ 8.2 mg·L⁻¹, 均值: 6.6 mg·L⁻¹). 水体高浓度的 DO 有利于水体氨化作用和硝化作用的进行. 当 DO > 5 mg·L⁻¹ 时, DO 对硝化作用无限制, 因此运河和余英溪内 NH₄⁺-N 顺利转化成 NO₃⁻-N. 运河水富含有机质, DON 含量较高, 氨化作用速率高于硝化作用速率, 导致了运河水 NH₄⁺-N 累积.

无论是运河还是余英溪, TN 浓度总体在非汛期较高, 在汛期较低, 雨水的稀释作用是造成这一现象的主要原因. 余英溪 PN 浓度非汛期高于汛期, 和 TN 变化趋势一致, 而运河 PN 则呈现相反的趋势,

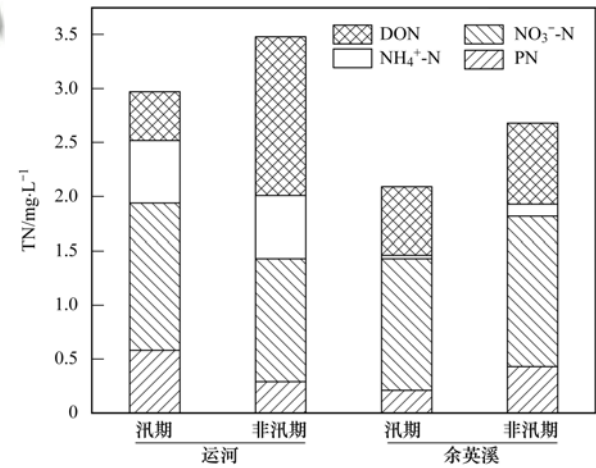


图 2 京杭运河杭州段和余英溪水体各形态氮的季节变化
Fig. 2 Seasonal distributions of nitrogen forms in the Grand Canal (Hangzhou) and Yuying River

这可能是由于 9 月短期降雨强度大, 市区多为水泥地面, 植物覆盖率低, 强降雨带来的冲刷导致地表尘土随地表径流大量排入运河, 从而导致汛期运河 PN 较高. 运河和余英溪 NO₃⁻-N 在汛期和非汛期都维持在较高水平, 但是运河汛期的 NO₃⁻-N 浓度高于非汛期的 NO₃⁻-N 浓度. 夏末初秋的 9 月 (汛期) 气温明显高于冬天的 1 月 (非汛期), 此时水体微生物代谢旺盛, 运河水高含量有机质保证了氨化作用硝化作用

的顺利进行,从而使得汛期运河水中 NO_3^- -N浓度的升高.同时氨化作用硝化作用消耗大量DO,使得运河部分水体DO偏低,9月运河DO平均浓度为 $4.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,有些河段DO浓度只有 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,并且运河9月部分河段水样中检测出了低浓度的 NO_2^- -N($0.04 \sim 0.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)可见运河汛期部分水体存在反硝化作用.

2.2 水体硝酸盐污染解析

2.2.1 水体氢氧同位素组成

河水的主要补给来源有雨水、地下水和冰川等.雨水的 $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 存在的线性关系,即称为大气降水线.1961年Craig^[44]首先提出的全球降水线(global meteoric waterline, GMWL),方程为: $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O} = 8.00 \times \delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O} + 10.00$.地方大气降水线受地方气候因子包括水蒸气气团的起源、降水期间

的二次蒸发和降水的季节变化等控制,如:杭州地区大气降水线(local meteoric waterline, LMWL1)方程为: $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O} = 8.32 \times \delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O} + 20.49$;华东地区大气降水线(LMWL2)方程为: $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O} = 8.43 \times \delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O} + 17.46$ ^[45, 46].运河和余英溪河水的 $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ 值变化范围在 $-49.1\text{‰} \sim -39.8\text{‰}$ 之间,均值为 -44.7‰ ; $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 值变化范围在 $-8.2\text{‰} \sim -6.6\text{‰}$ 之间($n=33$),均值为 -7.6‰ ,所有样品都落在LMWL1和LMWL2附近(图3),并且研究区样品水中 $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 的值变化范围较小,这与Jin等^[17]对东苕溪的研究相似,说明降水是运河和余英溪水的主要来源.运河和余英溪水样品拟合回归方程: $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O} = 6.23 \times \delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O} + 2.55$ ($R^2 = 0.78$).河水线的斜率和截距均小于GMWL和LMWL,这反映了蒸发效应对河水的影响^[47].

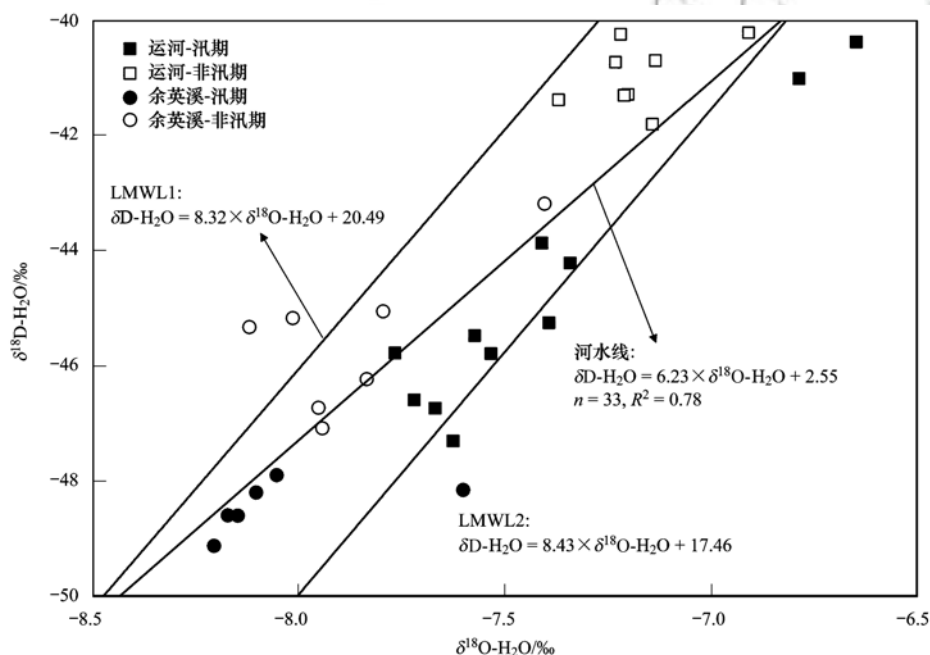


图3 京杭运河杭州段和余英溪河水 $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 关系

Fig. 3 Relationship between $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ in the Grand Canal (Hangzhou) and Yuying River

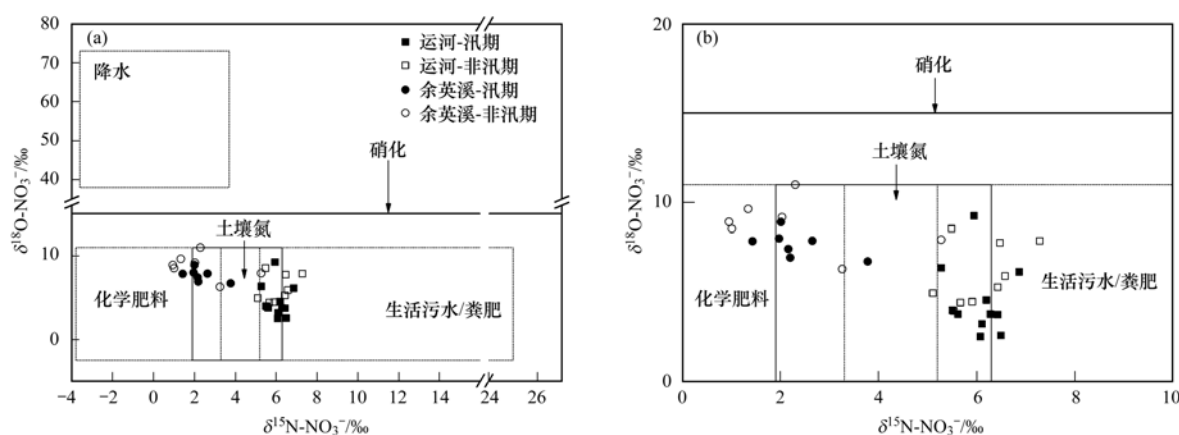
运河和余英溪水中氢氧同位素具有明显的时空变化.非汛期水的 $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ 均值为 -42.9‰ , $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 均值为 -7.5‰ ,略高于汛期水的 $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ 均值为 -46.1‰ , $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 均值为 -7.6‰ ,这是由于冬季气候干燥,河水蒸发作用强,水的氢氧同位素受到了不同强度的蒸发富集作用.运河水的 $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ 均值为 -43.0‰ , $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 均值为 -7.3‰ ,略高于余英溪水的 $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ 均值为 -46.9‰ , $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 均值为 -7.9‰ ,这主要由于运河水除了接受降水补给,主要接受钱塘江配水稀释冲刷,在此过程中,水的蒸发富集作用略强于余英溪水体.

2.2.2 水体硝酸盐氮氧同位素组成

如图4所示,运河水样 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 变化范围为 $5.1\text{‰} \sim 7.3\text{‰}$ (均值: 6.1‰), $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的变化范围为 $2.5\text{‰} \sim 9.3\text{‰}$ (均值: 5.2‰),余英溪水体 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 变化范围在 $0.9\text{‰} \sim 5.3\text{‰}$ (均值: 2.3‰), $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 变化范围在 $6.3\text{‰} \sim 11.0\text{‰}$ (均值: 8.3‰).不同的硝酸盐来源有不同的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值,图4中化肥、生活污水/粪肥、土壤氮和降水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值域来自文献[4, 11, 16~23].运河水样的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 明显高于余英溪水样,运河水样同位素值均落在土壤氮和生活污水/粪肥区间,余英溪水样

在土壤氮和化学肥料区间,可见两者的水体硝酸盐来源有明显差异. 运河水体 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值的变化范围和西湖水的同位素值相近,可见两者有相似的 NO_3^- 源^[38]. 为改善运河水环境质量,运河和西湖一样都接受钱塘江配水,运河自 2008 年接受钱塘江配水,配水量逐年增加,截至 2018 年,配水量达到 $10 \text{ 亿 m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$. 钱塘江配水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 均值为 5.3‰ ,比运河的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值小,这与城市地表零星生活垃圾和宠物粪便等经城市降雨径流冲刷进入运河,生活污水的零星漏排等相关. 而余英溪水体

$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的变化范围和杭嘉湖地区的对河口水库、四岭水库和里畈水库水样的同位素值相似,表明余英溪和这些水库有相同的 NO_3^- 源^[48]. 无论是运河还是余英溪 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值在汛期和非汛期差别不大,这是因为运河属于城市河流,氮污染源的季节性差异不大. 余英溪位于东苕溪上游,是余杭区的水源地,土地利用以山林为主,农业种植区面积不大,农业种植区汛期种植水稻和蔬菜,非汛期种植油菜和蔬菜,全年施肥量季节性差异不大,因此造成余英溪氮污染源的季节性差异也不大.



(b) 为 (a) 的局部放大

图 4 京杭运河杭州段和余英溪水体 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 关系

Fig. 4 Relationship between $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in the Grand Canal (Hangzhou) and Yuying River

Cl^- 具有物理、化学和生物惰性,在水环境中是相对稳定的,仅能通过混合过程改变其浓度,其可能来源有生活污水、人和动物的排泄物、工业废水等人为污染源,因此 Cl^- 可以作为污染源的指示剂. 大量学者利用 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 与 Cl^- 浓度关系来判断水体 NO_3^- 的来源. 一般来水: 高 Cl^- 浓度 ($> 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和低 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值 (< 0.1) 的水样表示 NO_3^- 来源主要是生活污水/粪肥; 低 Cl^- 浓度 ($< 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和高 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值 (> 1) 表示 NO_3^- 主要来源于农业生产的化肥施用^[16, 17, 22]. 由图 5 可知运河较高的 Cl^- 浓度 (均值: $0.41 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和较低的 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值 (均值: 0.24) 表明生活污水和粪肥是运河的主要氮污染源,这与运河是流经市区的河流密切相关. 特别是运河汛期 Cl^- 的浓度变化范围较广,高浓度的 Cl^- 主要出现在运河汛期. 虽然城市污水被禁止排入运河,但是城市内剧烈的人为活动造成地表污染,汛期强降雨冲刷带来的和生活污水/粪肥源相似的地表径流排入运河是汛期 Cl^- 浓度升高的主要原因^[43, 49]. 余英溪水体较低的 Cl^- 浓度 (均值: $0.06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和较高的 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值 (1.57) 表明 NO_3^- 的来源主要是化学

肥料. NO_3^- 和 Cl^- 浓度的相关性分析表明 NO_3^- 和 Cl^- 在京杭运河 ($R = 0.691, P < 0.01, n = 50$) 呈极显著相关和余英溪 ($R = 0.502, P < 0.05, n = 22$) 中呈显著相关,说明生活污水和粪肥这一污染源对运河的影响要比对余英溪的影响大.

Na^+ 和 Cl^- 在运河 ($R = 0.841, P < 0.01, n = 50$)

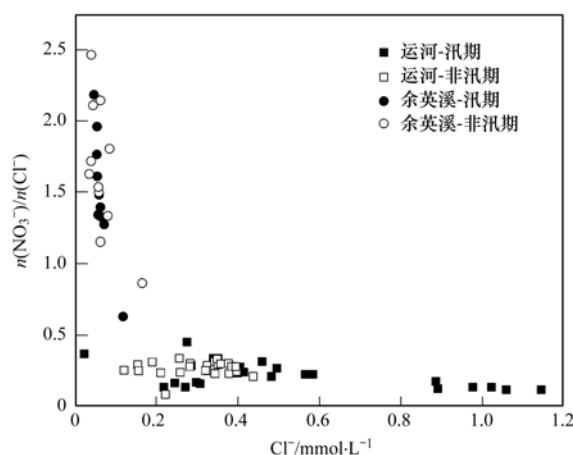


图 5 京杭运河杭州段和余英溪水体 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 和 Cl^- 浓度关系

Fig. 5 Relationship between the ratios of $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ and Cl^- concentrations in the Grand Canal (Hangzhou) and Yuying River

和余英溪($R=0.915$, $P<0.01$, $n=11$)中均呈极显著相关,在没有受海水污染的情况下,两条河流的 Na^+ 和 Cl^- 主要来源于生活污水和粪肥这一相同污染源.运河 Na^+ 浓度为 $5.43\sim 42.57\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (均值: $19.13\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Cl^- 浓度为 $4.26\sim 40.69\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (均值: $14.59\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),两者均比余英溪高,余英溪 Na^+ 浓度为 $4.71\sim 9.28\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (均值: $5.56\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Cl^- 浓度为 $1.23\sim 5.58\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (均值: $2.29\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).余英溪为水源地河流,水质良好.运河较高 Na^+ 和 Cl^- 浓度,一方面与钱塘江配水高浓度的 Na^+ 和 Cl^- 相关(Na^+ 浓度均值为 $11.03\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cl^- 浓度均值为 $13.11\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),另一方面也与地表径流,零星生活污水的汇入有关^[38].

2.3 水体硝酸盐迁移转换过程的识别

余英溪水体 Cl^- 浓度变化范围较小,但是 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值变化范围较大,这表明水体发生了 NO_3^- 的迁移转化(图5). NO_3^- 在地表水体迁移转化的主要途径是硝化作用和反硝化作用.已有研究表明硝化作用产生的 NO_3^- 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 $-5\text{‰}\sim 15\text{‰}$,本研究中运河和余英溪的全部水样的 $\delta^{18}\text{O}$ 值均在此范围内,说明这些河流中存在强烈的硝化作用^[17,23].理论上,硝化反应产生的 NO_3^- 其中两个氧原子来自水,一个氧原子来自水中溶解的 O_2 ^[11].即:

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

运河和余英溪水体水的 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 值变化分别为 $-7.8\text{‰}\sim -6.6\text{‰}$ 和 $-8.2\text{‰}\sim -7.4\text{‰}$,而大气中 O_2 的理论值为 23.5‰ ,根据公式(3),若水体存在硝化过程,则运河水体 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 理论值的范围应该在 $2.6\text{‰}\sim 3.4\text{‰}$ 之间,余英溪水体 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 理论值的范围为 $2.4\text{‰}\sim 2.9\text{‰}$ 之间.而运河和余英溪水体实际 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值为 $2.5\text{‰}\sim 11.0\text{‰}$,高于理论值.硝酸盐在水体中的其他迁移转化过程,如:同化作用,反硝化作用等,使得 NO_3^- 发生了分馏,从而导致 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 实际值高于理论值^[20,50].其中余英溪水体实际 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值(均值: 8.3‰)总体水平高于运河水体 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值(均值: 5.2‰),这可能是降水对余英溪水体硝酸盐的贡献较大导致的.

反硝化作用能还原 NO_3^- ,释放出分子态氮(N_2)或者氧化亚氮(N_2O)至大气,在这过程中由于反硝化速率、温度及底物浓度等因素,能致使剩余底物中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值升高并且使其同位素值域范围变广.在水体中,若 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的比值为 $1.3\sim 2.1$ 之间,则表示存在反硝化作用^[11].在本研究中,余英溪水体 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 值均小

于 1.3 ,另一方面,余英溪水体 DO 较高,因此余英溪水体发生反硝化作用的可能性较小.运河汛期 55% 样品的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值介于 $1.3\sim 2.1$ 之间,其中运河D17和D25采样点在汛期和非汛期 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值均在此范围内,同时这些点位水体 DO 较低(最低可达 $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),也有反硝化中间产物 NO_2^- 的检出,由此可以推测,运河部分水体存在反硝化作用.

2.4 利用SIAR模型计算水体 NO_3^- 各源的贡献率

基于各形态氮和多同位素组成的分析,本研究认为运河和余英溪水体 NO_3^- 主要来源有4种:生活污水/粪肥、化学肥料、土壤氮和降水,各氮源的同位素取值参考Jin等^[18]对千岛湖 NO_3^- 的研究.当运河和余英溪水体中主要存在硝化作用,反硝化作用较弱时,假设不存在同位素分馏,硝化作用氮同位素富集系数 ε_{N} 为 0‰ .根据SIAR模型输出结果发现,在不考虑反硝化作用时,运河4种 NO_3^- 源的贡献率依次为(表2):土壤氮(32.9%)>生活污水/粪肥(29.8%)>化学肥料(27.9%)>降水(9.4%);余英溪4种 NO_3^- 源的贡献率依次为:化学肥料(46.1%)>土壤氮(22.8%)>降水(17.3%)>生活污水/粪肥(13.8%).各氮源对运河 NO_3^- 的贡献率的结果与东苕溪下游河段(临安市和余杭区城镇区域)相近,各氮源对余英溪 NO_3^- 的贡献率的结果与杭州市水源地的对河口水库、四岭水库和里畈水库相近^[17,48].东苕溪下游河段位于临安市和余杭区城镇区域,人口密度大,土地利用类型主要是商业和居住区,这与运河所在城市区域土地利用类型相似;而杭州市水源地土地利用类型主要有山林区、农业区和农村居住区,其中对河口水库就在余英溪中游,由此可见,水体硝酸盐的来源与所在区域的土地利用类型密切相关.在人口密度大,人类活动强的城市区域,尽管生活污水已经严禁排入城市河道,但是零星排放和城市地表径流带来的污染不容忽视,城市面源污染的控制工作还需加强.化学肥料对余英溪水体 NO_3^- 的贡献都超过了 46% ,这与余英溪位于山林和农业种植区密切相关,农业面源污染已是山林农业区最大的氮污染源.降水对城市区域水体氮污染的贡献较少,但对山林农业区水体氮污染的贡献不可忽略.

反硝化产生的同位素分馏能影响硝酸盐氮、氧同位素组成.有研究发现运河部分水体存反硝化作用,同位素分馏效应不容忽视^[20,23].已有研究表明,水体存在反硝化作用时,反硝化氮同位素富集系数(ε_{N})值为 $-40.0\text{‰}\sim -0.7\text{‰}$,均值 -17.8‰ ,氧同位素富集系数(ε_{O})均值为 -8.0‰ ^[50].Hu等^[51]计

算得到杭州西溪湿地水体的反硝化氮同位素富集系数为 $-1.6‰ \sim -0.7‰$, 没有观察到氧同位素明显的富集. 因此利用 SIAR 模型定量计算 NO_3^- 的 4 种源的贡献率时, 将反硝化作用产生的同位素分馏分情况讨论, 根据反硝化氮同位素富集系数取值不同 ($\varepsilon_N = -1.6‰, \varepsilon_N = -5.3‰$) 计算各氮源贡献率. 本研究发现, 在考虑反硝化作用产生的同位素分馏的影响后, SIAR 模型定量计算结果发生变化 (表 2). 随着反硝化程度的增加, 生活污水/粪肥的贡献率增大, 在反硝化富集系数 $\varepsilon_N = -5.3‰$ 时, 运河水体生活污水/粪肥的贡献率高达 56.7%, 余英溪水体生活污水/粪肥的贡献率高达 40.1%. 考虑同位素分馏后 SIAR 模型对化学肥料、土壤氮和降水的贡献率估算均有不同程度的降低, 其中对降水贡献率的影响最低, 而对化学肥料的影响却很大. 在反硝化富集系数 $\varepsilon_N = -5.3‰$ 时, 运河水体化学肥料的贡献率低至 8.9%, 只有不考虑分馏时的 1/3, 余英溪

水体化学肥料的贡献率低至 22.1%, 只有不考虑分馏时的 1/2. 在反硝化富集系数 $\varepsilon_N = -5.3‰$ 时, 运河水体土壤氮的贡献率为 25.4%, 余英溪水体土壤氮的贡献率为 20.9%, 可见在考虑同位素分馏后, 通过 SIAR 模型计算得到运河水体土壤氮的贡献率的下降幅度要比余英溪水体土壤氮的贡献率的下降幅度大. 从 2.1 节和 2.2 节中土地利用、水化学和氮氧同位素的分析可以看出, 运河部分水体存在反硝化作用而余英溪水体反硝化作用较弱, 氮同位素富集系数 $\varepsilon_N = -1.6‰$ 是杭州西溪湿地水体的反硝化氮同位素富集系数, 因此笔者认为: $\varepsilon_N = -1.6‰$ 时运河的 SIAR 模型计算结果更符合运河各氮源的实际情况, $\varepsilon_N = 0‰$ 时余英溪的 SIAR 模型计算结果更符合余英溪各氮源的实际情况. 由此可见, 在使用 SIAR 模型计算水体各氮源贡献率时, 先估算水体的反硝化富集系数后再利用 SIAR 模型计算是更合理的选择.

表 2 基于 SIAR 模型的京杭运河杭州段和余英溪水体 NO_3^- 的贡献率/%

氮源	ε_N (运河, $n=20$)			ε_N (余英溪, $n=13$)		
	0.0‰	-1.6‰	-5.3‰	0.0‰	-1.6‰	-5.3‰
化学肥料	27.9	19.1	8.9	46.1	40.1	22.1
土壤氮	32.9	35.7	25.4	22.8	21.6	20.9
生活污水/粪肥	29.8	37.0	56.7	13.8	22.4	40.1
降水	9.4	8.2	9.0	17.3	15.9	16.9

3 结论

(1) 京杭运河(杭州段)和余英溪都存在严重的氮污染, 其中运河中氮主要以 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 的形式存在, 分别占了 TN 的 39% 和 18%, 余英溪中氮主要以 NO_3^- -N 的形式存在, 约占 TN 的 55%.

(2) 运河和余英溪河水的 $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ 值和 $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ 值显示降水是这两条河流的主要补给源, 同时, 在非汛期发现河水蒸发作用增强. 运河和余英溪水样的 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 均在小于 15‰, 可见水体硝化作用明显. 运河水样的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值(均值: 6.1‰)明显高于余英溪水样的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值(均值: 2.3‰). 运河部分水体存在 NO_2^- 且 DO 偏低, 可见发生了反硝化作用.

(3) 通过 SIAR 模型计算发现, 土壤氮在运河和余英溪中均是主要氮污染源; 化学肥料对余英溪水体 NO_3^- 贡献率高达 46.1%, 生活污水/粪肥对位于城市区域的运河水体 NO_3^- 的贡献率(37.0%)远高于位于山林和农业区域的余英溪水体(13.8%), 可见城市面源污染是城市水体氮污染的主要贡献者之一, 农业面源污染不可避免地成为山林和农业区水

体氮污染的主要贡献者. 本研究发现, 反硝化作用产生的同位素分馏对 SIAR 模型计算各 NO_3^- 源的贡献率产生不同程度的影响, 其中对生活污水/粪肥和化学肥料的影响很大, 对土壤氮的影响其次, 对降水的影响最低, 建议在今后的模型运用中, 研究者考虑同位素分馏对 SIAR 模型计算的影响, 使计算结果更准确.

参考文献:

[1] Li S L, Xu S, Wang T J, et al. Effects of agricultural activities coupled with karst structures on riverine biogeochemical cycles and environmental quality in the karst region[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2020, 303, doi: 10.1016/j.agee.2020.107120.

[2] Haas M B, Guse B, Fohrer N. Assessing the impacts of Best Management Practices on nitrate pollution in an agricultural dominated lowland catchment considering environmental protection versus economic development[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 196: 347-364.

[3] 张鑫, 张妍, 毕直磊, 等. 中国地表水硝酸盐分布及其来源分析[J]. 环境科学, 2020, 41(4): 1594-1606.

Zhang X, Zhang Y, Bi Z L, et al. Distribution and source analysis of nitrate in surface waters of China[J]. Environmental Science, 2020, 41(4): 1594-1606.

[4] Michener R, Lajtha K. Stable isotopes in ecology and environmental science (2nd ed.) [M]. Oxford: Blackwell Publishing Ltd., 2007.

- [5] Zhang Y, Li F D, Zhang Q Y, *et al.* Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface-and ground-waters using environmental isotopes[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **490**: 213-222.
- [6] Górski J, Dragon K, Kaczmarek P M J. Nitrate pollution in the Warta River (Poland) between 1958 and 2016: trends and causes[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(3): 2038-2046.
- [7] Boeykens S P, Piol M N, Legal L S, *et al.* Eutrophication decrease: phosphate adsorption processes in presence of nitrates[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, **203**: 888-895.
- [8] Carey R O, Hochmuth G J, Martinez C J, *et al.* Evaluating nutrient impacts in urban watersheds: challenges and research opportunities[J]. *Environmental Pollution*, 2013, **173**: 138-149.
- [9] Lin S S, Shen S L, Zhou A N, *et al.* Assessment and management of lake eutrophication: a case study in Lake Erhai, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **732**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141618.
- [10] Funkey C P, Conley D J, Reuss N S, *et al.* Hypoxia sustains cyanobacteria blooms in the Baltic Sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(5): 2598-2602.
- [11] 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.
- [12] Kaown D, Koh D C, Mayer B, *et al.* Identification of nitrate and sulfate sources in groundwater using dual stable isotope approaches for an agricultural area with different land use (Chuncheon, mid-eastern Korea)[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2009, **132**(3-4): 223-231.
- [13] Li D, Jiang X, Zheng B H. Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ signatures to evaluate nitrate sources and transformations in four inflowing rivers, North of Taihu Lake[J]. *Water*, 2017, **9**(5), doi: 10.3390/w9050345.
- [14] Peng T R, Chen K Y, Zhan W J, *et al.* Use of stable water isotopes to identify hydrological processes of meteoric water in montane catchments[J]. *Hydrological Processes*, 2015, **29**(23): 4957-4967.
- [15] 齐冉, 徐菲菲, 杨帆, 等. 木沥河流域氮素污染及其污染源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3165-3174.
- Qi R, Xu F F, Yang F, *et al.* Analysis of nitrogen pollution and its pollution sources in the Muli River basin[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3165-3174.
- [16] Yang L P, Han J P, Xue J L, *et al.* Nitrate source apportionment in a subtropical watershed using Bayesian model[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **463-464**: 340-347.
- [17] Jin Z F, Zheng Q, Zhu C Y, *et al.* Contribution of nitrate sources in surface water in multiple land use areas by combining isotopes and a Bayesian isotope mixing model[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, **93**: 10-19.
- [18] Jin Z F, Cen J R, Hu Y M, *et al.* Quantifying nitrate sources in a large reservoir for drinking water by using stable isotopes and a Bayesian isotope mixing model[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(20): 20364-20376.
- [19] Hu M P, Liu Y M, Zhang Y F, *et al.* Coupling stable isotopes and water chemistry to assess the role of hydrological and biogeochemical processes on riverine nitrogen sources[J]. *Water Research*, 2019, **150**: 418-430.
- [20] 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.
- [21] Ma P, Zhang L, Mitsch W J. Investigating sources and transformations of nitrogen using dual stable isotopes for Lake Okeechobee restoration in Florida[J]. *Ecological Engineering*, 2020, **155**, doi: 10.1016/j.ecoleng.2020.105947.
- [22] Gibrilla A, Fianko J R, Ganyaglo S, *et al.* Nitrate contamination and source apportionment in surface and groundwater in Ghana using dual isotopes (^{15}N and $^{18}\text{O}-\text{NO}_3$) and a Bayesian isotope mixing model[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2020, **233**, doi: 10.1016/j.jconhyd.2020.103658.
- [23] Zhang M, Zhi Y Y, Shi J C, *et al.* Apportionment and uncertainty analysis of nitrate sources based on the dual isotope approach and a Bayesian isotope mixing model at the watershed scale[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **639**: 1175-1187.
- [24] Soto D X, Koehler G, Wassenaar L I, *et al.* Spatio-temporal variation of nitrate sources to Lake Winnipeg using N and O isotope ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$) analyses[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **647**: 486-493.
- [25] 梁小俊, 张庆庆, 许月萍, 等. 层次分析法-灰关联分析法在京杭运河杭州段水质综合评价中的应用[J]. *武汉大学学报(工学版)*, 2011, **44**(3): 312-316, 325.
- Liang X J, Zhang Q Q, Xu Y P, *et al.* Application of AHP-GCA to water quality comprehensive evaluation of Hangzhou Section of Grand Canal[J]. *Engineering Journal of Wuhan University*, 2011, **44**(3): 312-316, 325.
- [26] HJ/T 91-2002, 地表水和污水监测技术规范[S].
- [27] HJ 505-2009, 水质 五日生化需氧量(BOD_5)的测定 稀释与接种法[S].
- [28] HJ 636-2012, 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S].
- [29] Casciotti K L, Sigman D M, Hastings M G, *et al.* Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, **74**(19): 4905-4912.
- [30] McIlvin M R, Casciotti K L. Technical updates to the bacterial method for nitrate isotopic analyses[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, **83**(5): 1850-1856.
- [31] Parnell A C, Inger R, Bearhop S, *et al.* Source partitioning using stable isotopes: coping with too much variation[J]. *PLoS One*, 2010, **5**(3), doi: 10.1371/journal.pone.0009672.
- [32] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- [33] 戴成华, 吴海霞, 张洪荣. 京杭运河(杭州城区段)水环境现状及整治措施[J]. *中国给水排水*, 2014, **30**(9): 73-77.
- Dai C H, Wu H X, Zhang H R. Current water environment of Hangzhou Section of Beijing-Hangzhou grand canal and its improvement measures[J]. *China Water & Wastewater*, 2014, **30**(9): 73-77.
- [34] 桂晗亮, 张春萍. 城市面源污染研究现状及展望[J]. *环境保护前沿*, 2019, **9**(6): 775-781.
- Gui H L, Zhang C P. Current situation and prospect of urban non-point source pollution research[J]. *Advances in Environment Protection*, 2019, **9**(6): 775-781.
- [35] Liang X Q, Nie Z Y, He M M, *et al.* Application of $^{15}\text{N}-^{18}\text{O}$ double stable isotope tracer technique in an agricultural nonpoint polluted river of the Yangtze Delta Region[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(10): 6972-6979.
- [36] 徐兵兵, 卢峰, 黄清辉, 等. 东苕溪水体氮、磷形态分析及其空间差异性[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(4): 1181-1188.

- Xu B B, Lu F, Huang Q H, *et al.* Forms of nitrogen and phosphorus and their spatial variability in East Tiaoxi River[J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(4): 1181-1188.
- [37] 陆金标, 陈晓辉. 钱塘江配水工程对运河航道淤积的影响分析[J]. *广东水利水电*, 2017, (4): 1-2, 25.
- Lu J B, Chen X H. Effects of water distribution project on canal channel of Qiantang River[J]. *Guangdong Water Resources and Hydropower*, 2017, (4): 1-2, 25.
- [38] Jin Z F, Qin X, Chen L X, *et al.* Using dual isotopes to evaluate sources and transformations of nitrate in the West Lake watershed, eastern China [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, **177-178**: 64-75.
- [39] Yang Y Y, Lusk M G. Nutrients in urban stormwater runoff: current state of the science and potential mitigation options[J]. *Current Pollution Reports*, 2018, **4**(2): 112-127.
- [40] 何梦男, 张劲, 陈诚, 等. 上海市淀北片降雨径流过程污染时空特性分析[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(2): 536-545.
- He M N, Zhang J, Chen C, *et al.* Analysis of the temporal and spatial characteristics of rainfall-runoff pollution in Dianbei basin of Shanghai[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(2): 536-545.
- [41] 李立青, 吕书丛, 朱仁肖, 等. 北京市新建城区不透水地表径流 N、P 输出形态特征研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(11): 3760-3767.
- Li L Q, Lü S C, Zhu R X, *et al.* Nitrogen and phosphorus composition in urban runoff from the new development area in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(11): 3760-3767.
- [42] Qin H P, Tan X L, Fu G T, *et al.* Frequency analysis of urban runoff quality in an urbanizing catchment of Shenzhen, China [J]. *Journal of Hydrology*, 2013, **496**: 79-88.
- [43] Yang H, Zhao Y, Wang J H, *et al.* Urban closed lakes: nutrient sources, assimilative capacity and pollutant reduction under different precipitation frequencies [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **700**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134531.
- [44] Craig H. Isotopic variations in meteoric waters[J]. *Science*, 1961, **133**(3465): 1702-1703.
- [45] 赵明华, 陆彦玮, Heng R, 等. 关中平原降水氢氧稳定同位素特征及其水汽来源[J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3148-3156.
- Zhao M H, Lu Y W, Heng R, *et al.* Analysis of hydrogen and oxygen stable isotope characteristics and vapor sources of precipitation in the Guanzhong Plain [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3148-3156.
- [46] Jin Z F, Wang Y, Li F L, *et al.* Stable isotopes and chemical characteristics of precipitation in Hangzhou and Huzhou, East China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(23): 23717-23729.
- [47] 许琦, 李建鸿, 孙平安, 等. 西江水氢氧同位素组成的空间变化及环境意义[J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2308-2316.
- Xu Q, Li J H, Sun P A, *et al.* Spatial variation and environmental significance of $\delta^{18}\text{O}$ and δD isotope composition in Xijiang River[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2308-2316.
- [48] 金赞芳, 张文辽, 郑奇, 等. 氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源[J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2039-2047.
- Jin Z F, Zhang W L, Zheng Q, *et al.* Contribution of nitrogen sources in water sources by combining nitrogen and oxygen isotopes and SIAR[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2039-2047.
- [49] Collins K A, Lawrence T J, Stander E K, *et al.* Opportunities and challenges for managing nitrogen in urban stormwater: a review and synthesis [J]. *Ecological Engineering*, 2010, **36**(11): 1507-1519.
- [50] Denk T R A, Mohn J, Decock C, *et al.* The nitrogen cycle: a review of isotope effects and isotope modeling approaches [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2017, **105**: 121-137.
- [51] Hu Y M, Jin Z F, Hu Q Y, *et al.* Using stable isotopes to identify nitrogen transformations and estimate denitrification in a semi-constructed wetland[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **720**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137628.

CONTENTS

Contributors to Air Pollutant Emission Changes in Autumn and Winter in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	TANG Qian, ZHENG Bo, XUE Wen-bo, <i>et al.</i> (1591)
Characteristics and Meteorological Factors of Complex Nonattainment Pollution of Atmospheric Photochemical Oxidant (O_x) and $PM_{2.5}$ in the Pearl River Delta Region, China	YAN Feng-hua, CHEN Wei-hua, CHANG Ming, <i>et al.</i> (1600)
Source Apportionment of Ozone Pollution in Guangzhou; Case Study with the Application of Lagrangian Photochemical Trajectory Model	PEI Cheng-lei, MU Jiang-shan, ZHANG Ying-nan, <i>et al.</i> (1615)
Chemical Composition and Source Analysis of $PM_{2.5}$ in Yuncheng, Shanxi Province in Autumn and Winter	ZHAO Qing, LI Xing-ru, WANG Guo-xuan, <i>et al.</i> (1626)
Temporal Trend of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere Within 24 Hours After Snowfall	FAN Hui-ze, ZHU Fu-jie, HU Peng-tuan, <i>et al.</i> (1636)
Determination Method and Characteristics of Particle Size Multiplier of $PM_{2.5}$ in Road Dust	LI Dong, CHEN Jian-hua, ZHANG Yue-fan, <i>et al.</i> (1642)
Source Profiles and Impact of VOCs Based on Production Processes in Foundry Industries	GAO Shuang, LI Shi-bei, BO Xin, <i>et al.</i> (1649)
Emission Characteristics and Toxicity Effects of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal-Fired and Waste Incineration Power Plants	NI Xiu-feng, WANG Ru-wei, CAI Fei-xuan, <i>et al.</i> (1660)
Concentration and Particle Size Distribution Characteristics of Microbial Aerosol and Bacterial Community Structure During Spring in Lanzhou City, China	ZHAO Wei, LI Jie, XIE Hui-na, <i>et al.</i> (1668)
Optimization Method and Case Study of Air Pollution Emission Spatial Pattern	LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, CHANG Shu-cheng, <i>et al.</i> (1679)
Influence of $PM_{2.5}$ Pollution on Health Burden and Economic Loss in China	LI Yong, LIAO Qin, ZHAO Xiu-ge, <i>et al.</i> (1688)
Identify the Nitrate Sources in Different Land Use Areas Based on Multiple Isotopes	JIN Zan-fang, HU Jing, WU Ai-jing, <i>et al.</i> (1696)
Hydrochemical Characteristic and Their Controlling Factors in the Yarkant River Basin of Xinjiang	ZHANG Jie, ZHOU Jin-long, ZENG Yan-yan, <i>et al.</i> (1706)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Water of Lijiang River Basin	HUANG Hong-wei, XIAO He, WANG Dun-qiu, <i>et al.</i> (1714)
Changes in Concentrations and Pollution Levels of Trace Elements of Floodplain Sediments of Poyang Lake Basin in Recent Twenty Years	LI Kuo, YANG Ke, PENG Min, <i>et al.</i> (1724)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics in the Shallow Groundwater of the Fenhe River Basin and Indicative Significance	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (1739)
Major Ionic Characteristics and Factors of Karst Groundwater at Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (1750)
Hydrochemistry Characteristics and Estimation of the Dissolved Inorganic Carbon Flux in the Caohai Lake Wetland Catchment of Guizhou Province	CAO Xing-xing, WU Pan, YANG Shi-di, <i>et al.</i> (1761)
Concentration Levels and Potential Ecological Risks of Current Use Pesticides in the Surface Seawater of Typical Liaoning Sea Areas	DU Jing, HU Chao-kui, XIE Huai-jun, <i>et al.</i> (1772)
Levels, Characteristics, and Potential Source of Micro(meso)plastic Pollution of Soil in Liaohe River Basin	HAN Li-hua, XU Li, LI Qiao-ling, <i>et al.</i> (1781)
PAHs Pollution Characteristics and Source Analysis of Typical Lake and Reservoir Sediments in Jin-Ji-Liao Area	WU Peng, LU Yi-ren, LI Hui, <i>et al.</i> (1791)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Organophosphate Esters in Rivers and Water Body Around Taihu Lake	ZHANG Wen-ping, ZHANG Zhen-fei, GUO Chang-sheng, <i>et al.</i> (1801)
Spatiotemporal Distributions and Ecological Risk Assessments of Typical Antibiotics in Surface Water of Taihu Lake	DING Jian-nan, LIU Shu-jiao, ZOU Jie-ming, <i>et al.</i> (1811)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Pollution and Risk Assessment of Nansi Lake in Huaihe River Basin	CHENG Yun-xuan, GAO Qiu-sheng, LI Jie, <i>et al.</i> (1820)
Distribution, Source, and Ecological Risk Evaluation of the PAHs and PCBs in the Sediments from Sanya River	ZHAN Yong, WEI Ting-ting, YE Hui-bin, <i>et al.</i> (1830)
Spatiotemporal Change and Source Apportionment of Non-point Source Nitrogen and Phosphorus Pollution Loads in the Three Gorges Reservoir Area	LI Ming-long, JIA Meng-dan, SUN Tian-cheng, <i>et al.</i> (1839)
Effect of the Combined Use of Denitrifying Bacteria, Calcium Nitrate, and Zirconium-Modified Zeolite on the Mobilization of Nitrogen and Phosphorus in Sediments and Evaluation of Its Nitrate-Nitrogen Releasing Risk	XIN Hui-min, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (1847)
Combined Remediation of Eutrophic Water by Phoslock® and Aerobic Denitrifying Bacteria	LI Bing-tang, ZHOU Zhi-qin, Ravi Naidu, <i>et al.</i> (1861)
Biodegradation of Algae-derived Organic Matter (I-DOM) from Lake Taihu	ZHANG Qiao-ying, SUN Wei, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1870)
Structure Characteristics and Driving Variables of Epilithic Algae Community in Lhasa River Basin of Qinghai-Tibet Plateau	WEI Jun-wei, LI Hong-ran, WANG Xing-zhong, <i>et al.</i> (1879)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter from Landscape River During Flood Season in Suzhou Based on EEMs and UV-vis	HE Jie, ZHU Xue-hui, WEI Bin, <i>et al.</i> (1889)
Adsorption and Desorption Behaviors of Antibiotics on TWP and PVC Particles Before and After Aging	FAN Xiu-lei, ZOU Ye-feng, LIU Jia-qiang, <i>et al.</i> (1901)
Synthesis of Magnetic Iron Modifying Biochar for Ammonia Nitrogen Removal from Water	WANG Fang-jun, SANG Qian-qian, DENG Ying, <i>et al.</i> (1913)
Seasonal Effects of Influent Ammonia Oxidizing Bacteria of Municipal Wastewater Treatment Plants on Activated Sludge System	YU Li-fang, WANG Yu, HUA Si-si, <i>et al.</i> (1923)
Analysis of Performance and Microbial Diversity of ANAMMOX Sludge Based on Particle Size Differentiation	WANG Xiao-tong, YANG Hong (1930)
Effects of Chlorine Dioxide Disinfection on the Profile of the Super Antibiotic Resistance Genes in a Wastewater Treatment Plant	CHENG Chun-yan, LI Hai-bei, LIANG Yong-bing, <i>et al.</i> (1939)
Effects of PES and 2,4-DCP on the Extracellular Polymeric Substances and Microbial Community of Anaerobic Granular Sludge	LIN Xu-meng, SU Cheng-yuan, WU Shu-min, <i>et al.</i> (1946)
Characteristics of Sludge and Associated Risk Assessment of Urban Sewage Treatment Plants	LI Juan, LI Jin-xiang, YANG Yan-yan (1956)
Effects of Climate Warming on the Key Process and Index of Black Soil Carbon and Nitrogen Cycle During Freezing Period	WANG Zi-long, LIU Chuan-xing, JIANG Qiu-xiang, <i>et al.</i> (1967)
Effects of Combined Application of Biogas Slurry and Straw on the Migration and Fractions of Soil Heavy Metals in Rice-wheat Rotation System in Coastal Reclamation Areas	WANG Wei, ZHOU Jun-nan, TANG Yi-fan, <i>et al.</i> (1979)
Geochemical Survey Method of Land Quality in Land Parcel Scale City: A Case Study of the Initial Area of the Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, GUO Zhi-juan, LIU Fei, <i>et al.</i> (1989)
Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, YANG Zhi-bin, WANG Qiao-lin, <i>et al.</i> (2003)
Cadmium Accumulation Characteristics and Impacting Factors of Different Rice Varieties Under Paddy Soils with High Geological Backgrounds	DAI Zi-wen, FANG Cheng, SUN Bin, <i>et al.</i> (2016)
Effects of Different Exogenous Selenium Species Application on Growth and Cadmium Uptake of Pak Choi in Cadmium Contaminated Soil	LIU Yang, QI Ming-xing, WANG Min, <i>et al.</i> (2024)
Influencing Factors of Cadmium Bioaccumulation Factor in Crops	CHEN Jie, WANG Juan, WANG Yi-wen, <i>et al.</i> (2031)
Effects of Different Exogenous Plant Hormones on the Antioxidant System and Cd Absorption and Accumulation of Rice Seedlings Under Cd Stress	ZHANG Sheng-nan, HUANG Yi-zong, LI Yan, <i>et al.</i> (2040)
Effects of Different Organic Materials on Absorption and Translocation of Arsenic and Cadmium in Rice	LI Kai-ye, ZHAO Ting-ting, CHEN Jia, <i>et al.</i> (2047)
Soil Fungal Community Structure and Functional Diversity in a Copper Tailing Dam and Its Surrounding Areas	CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (2056)
Potential of Arbuscular Mycorrhizal Fungi, Biochar, and Combined Amendment on Sandy Soil Improvement Driven by Microbial Community	ZHANG Zhe-chao, YANG Jiu-yang, HAO Bai-hui, <i>et al.</i> (2066)
Animal Manure Fertilization Promotes Antibiotic Resistance Gene Dissemination Among Manure, Soil, and Vegetables	ZHANG Hong-na, DONG Meng-jie, ZHOU Yu-fa, <i>et al.</i> (2080)
Establishment and Application of Performance Evaluation and Obstacle Diagnosis Model for Regional Water Ecological Civilization Construction	WAN Bing-tong, BAO Xue-ying, ZHAO Jian-chang, <i>et al.</i> (2089)