

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第4期

Vol.38 No.4

**2017**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

西宁近郊大气氮干湿沉降研究 ..... 许稳, 金鑫, 罗少辉, 冯兆忠, 张霖, 潘月鹏, 刘学军 (1279)

兰州春夏季 PM<sub>10</sub> 碳组分昼夜变化特征与来源分析 ..... 马丽, 余晔, 王博, 赵素平, 李刚 (1289)

海南三亚大气颗粒物中水溶性无机离子浓度及其粒径分布特征 ..... 王璐, 刘子锐, 温天雪, 苗红妍, 王跃思 (1298)

2015年北京城区大气 PM<sub>2.5</sub> 中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及前体气体的污染特征 ..... 丁萌萌, 周健楠, 刘保献, 王焱, 张博韬, 石爱军, 杨懂艳, 常森 (1307)

北京市某垃圾焚烧厂周边大气二噁英污染特征及暴露风险 ..... 齐丽, 任玥, 刘爱民, 黄业茹, 赵震, 王江, 李泓 (1317)

北京和保定地区大气细颗粒物中可培养细菌的种群特征 ..... 胡亚东, 马安周, 吕鹏翼, 张扬, 庄国强 (1327)

基于实时交通数据的南京市主次干道机动车排放特征分析 ..... 李笑语, 吴琳, 邹超, 张意, 毛洪钧, 荆博宇 (1340)

过渡金属掺杂对镉锡烧绿石催化碳烟燃烧性能的影响 ..... 李曦峰, 孙宇琦, 王仲鹏, 牟宗刚, 崔兆杰 (1348)

南水北调中线北京段水质状况分析 ..... 徐华山, 赵磊, 孙昊苏, 任玉芬, 丁涛, 常帅, 王海东, 李森, 果钊 (1357)

三峡前置库汉丰湖试运行年水文水质变化特征 ..... 杨兵, 何丙辉, 王德宝 (1366)

基于偏最小二乘模型的河流水质对土地利用的响应 ..... 李琳琳, 张依章, 唐常源, 郑磊, 孟伟, 卢少勇, 敦宇 (1376)

抚仙湖夏季热分层时期水温及水质分布特征 ..... 王琳杰, 余辉, 牛勇, 牛远, 张有林, 刘倩, 吉正元 (1384)

千岛湖溶解氧与浮游植物垂向分层特征及其影响因素 ..... 俞焰, 刘德富, 杨正健, 张佳磊, 徐雅倩, 刘晋高, 严广寒 (1393)

高通量测序技术研究辽河真核浮游藻类的群落结构特征 ..... 王靖淇, 王书平, 张远, 林佳宁, 高欣, 臧小苗, 赵茜 (1403)

三门湾近海有机污染对浮游细菌群落的影响 ..... 戴文芳, 郭永豪, 郁维娜, 熊金波 (1414)

沉积物-水界面氮的源解析和硝化反硝化 ..... 金赞芳, 龚嘉临, 施伊丽, 金漫彤, 李非里 (1423)

广州南沙红树林湿地水体和沉积物中有机氯农药的残留特征 ..... 丁洋, 黄焕芳, 李绘, 罗杰, 郑煌, 孙焰, 杨丹, 张原, 祁士华 (1431)

太湖西岸河网沉积物中重金属污染特征及风险评价 ..... 边博, 周燕, 张琴 (1442)

锁磷剂对杭州西湖底泥磷释放的控制效果 ..... 朱广伟, 李静, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军, 张运林, 秦伯强 (1451)

超滤处理东江水不可逆膜污染物的识别和活性炭对其吸附去除 ..... 杨海燕, 王灿, 鄢忠森, 李冬平, 赵焱, 瞿芳术, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1460)

UV/SPS 降解水中三氯生的效能及动力学 ..... 李青松, 李学艳, 姚宁波, 骆靖宇, 李国新, 陈国元, 高乃云 (1467)

真空紫外-亚硫酸盐法降解 PFOS 影响因素 ..... 韩慧丽, 王宏杰, 董文艺 (1477)

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 协同光催化还原 Cr(VI) 及氧化磺基水杨酸 ..... 李莉莉, 陈翠柏, 兰华春, 刘菲, 安晓强 (1483)

锆改性硅藻土吸附水中磷的研究 ..... 范艺, 王哲, 赵连勤, 吴德意 (1490)

3种常规消毒方法对磺胺类抗性基因削减效果的比较 ..... 郑吉, 周振超, 陈芳, 陈涛, 魏媛媛, 韩玥, 陈红 (1497)

典型生活污水处理工艺对雌激素效应的去除 ..... 张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1506)

SRT 对酵母-SBR 处理油脂废水稳定性的影响 ..... 吕文洲, 张树林, 乔宇祥, 刘英 (1513)

分散染料 neocron black(NB) 的生物降解特性 ..... 杨波, 丁凤友, 徐辉, 李方, 田晴, 马春燕 (1520)

多聚磷酸盐激酶基因在污水生物除磷中的功能 ..... 南亚萍, 周国田, 苏雪莹, 袁林江 (1529)

生物膜短程硝化系统的恢复及其转化为 CANON 工艺的过程 ..... 付昆明, 周厚田, 苏雪莹, 王会芳 (1536)

厌氧氨氧化反应器脱氮性能及细菌群落多样性分析 ..... 曹雁, 王桐屿, 秦玉洁, 韩彬, 任君怡 (1544)

内环境调节层对厌氧生物反应器填埋场中氮转化的影响 ..... 何正坤, 宋博宇, 朱南文, 董军 (1551)

矿化垃圾中 Fe(III) 还原耦合 CH<sub>4</sub> 厌氧去除特性 ..... 王立立, 何婷, 龙焰, 刘常宝 (1558)

应用铅铋同位素示踪研究泉州某林地垂直剖面土壤中重金属污染及来源解析 ..... 孙境蔚, 于瑞莲, 胡恭任, 苏光明, 王晓明 (1566)

畜禽粪有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异 ..... 何梦媛, 董同喜, 茹淑华, 苏德纯 (1576)

山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析 ..... 葛蔚, 程琪琪, 柴超, 曾路生, 吴娟, 陈清华, 朱祥伟, 马东 (1587)

江汉平原典型土壤环境中有机磷农药的分布特征及影响因素 ..... 王建伟, 张彩香, 潘真真, 廖小平, 刘媛, 吕幽, 汤蜜 (1597)

基于生物有效性的农田土壤磷素组分特征及其影响因素分析 ..... 蔡观, 胡亚军, 王婷婷, 袁红朝, 王久荣, 李巧云, 葛体达, 吴金水 (1606)

秸秆还田对外源氮在土壤中转化及其微生物响应的影响 ..... 陈珊, 丁成庆, 祝贞科, 王娟, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (1613)

生物炭输入对城郊农业区农田地表反照率及土壤呼吸的影响 ..... 张阳阳, 胡学玉, 邹娟, 张迪, 陈威, 王向前, 陈窈君, 刘扬 (1622)

淹水水稻土消耗 N<sub>2</sub>O 能力及机制 ..... 王玲, 邢肖毅, 秦红灵, 刘毅, 魏文学 (1633)

不同污水处理工艺非二氧化碳温室气体的释放 ..... 李惠娟, 彭党聪, 刘文博, 姚倩, 卓杨 (1640)

施用不同污泥堆肥对土壤温室气体排放的影响 ..... 杨雨滢, 易建婷, 张成, 陈宏, 木志坚 (1647)

不同镉水平下纳米沸石对土壤 pH、CEC 及 Cd 形态的影响 ..... 迟苏琳, 徐卫红, 熊仕娟, 王卫中, 秦余丽, 赵婉伊, 张春来, 李彦华, 李桃, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1654)

不同作物对外源硒动态吸收、转运的差异及其机制 ..... 彭琴, 李哲, 梁东丽, 王梦柯, 郭璐 (1667)

褪黑素对水稻幼芽镍胁迫的缓解作用 ..... 刘仕翔, 黄益宗, 罗泽娇, 黄永春, 蒋航 (1675)

不同形态磺胺类药物在根-土界面的空间分布及毒性评价 ..... 金彩霞, 司晓薇, 王万峰, 王春峰, 王子英, 张琴文, 王婉 (1683)

三峡库区消落带沉积物对鱼体富集率的影响 ..... 孙松, 李楚娴, 张成, 王永敏, 王定勇 (1689)

重庆市居民头发重金属富集特征及其相关性分析 ..... 何明靖, 李琦, 王登祥, 赵佳渊, 杨婷 (1697)

16S rRNA 高通量测序研究集雨窖水中微生物群落结构及多样性 ..... 杨浩, 张国珍, 杨晓妮, 武福平, 赵炜, 张洪伟, 张翔 (1704)

石墨烯掺杂聚苯胺阳极提高微生物燃料电池性能 ..... 黄力华, 李秀芬, 任月萍, 王新华 (1717)

美国污染场地清理的风险评估简介及政策制定 ..... 容跃 (1726)

《环境科学》征稿简则 (1505) 《环境科学》征订启事 (1682) 信息 (1339, 1459, 1612)

# 沉积物-水界面氮的源解析和硝化反硝化

金赞芳, 龚嘉临, 施伊丽, 金漫彤, 李非里\*

(浙江工业大学环境学院, 杭州 310032)

**摘要:** 掌握沉积物-水界面氮的循环过程, 对有效控制地表水氮污染具有关键的作用. 通过采集西湖不同季节的柱状芯样, 利用氮、氧同位素技术及稳定同位素源解析模型 (stable isotope analysis in R, SIAR) 并结合乙炔抑制法研究沉积物-水界面氮的来源及迁移转化. 结果表明, 硝酸盐 ( $\text{NO}_3^-$ ) 和氨氮 ( $\text{NH}_4^+$ ) 在沉积物-水界面均存在浓度梯度,  $\text{NO}_3^-$  自底层水向间隙水扩散, 是为沉积物累积;  $\text{NH}_4^+$  自间隙水向底层水扩散, 是为沉积物释放. 西湖底层水硝化作用明显, 硝酸盐来源包括生活污水 (粪肥)、土壤氮、化肥和降雨, 生活污水 (粪肥) 是主要来源, 其在夏季贡献率高达 60.8%. 间隙水中特别高的  $\delta^{15}\text{N}$  值反映西湖沉积物-水界面存在强烈的反硝化作用. 西湖沉积物-水界面硝化速率和反硝化速率的平均值分别为  $2.85 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$  和  $23.51 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ , 沉积物-水界面在水体氮素去除过程中作用显著. 硝化速率和反硝化速率时空变化显著. 温度和溶解氧是影响西湖沉积物-水界面氮迁移转化的主要因素.

**关键词:** 沉积物-水界面; 硝酸盐; 氮氧同位素; 稳定同位素源解析 (SIAR); 反硝化速率

中图分类号: X142; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)04-1423-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201606116

## Nitrate Source Identification and Nitrification-denitrification at the Sediment-water Interface

JIN Zan-fang, GONG Jia-lin, SHI Yi-li, JIN Man-tong, LI Fei-li\*

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

**Abstract:** Identifying nitrate sources and its transformation mechanisms are important for nitrate pollution control in surface water. The columnar core sediment samples in West Lake were taken in different seasons. The transformation of nitrogen at the sediment-water interface was studied using nitrogen and oxygen isotopes, stable isotope analysis in R (SIAR) and acetylene inhibition method in the West Lake, Hangzhou. The results showed that the concentration gradient of both  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$  existed at the sediment-water interface.  $\text{NO}_3^-$  concentrations decreased from bottom water to pore water and  $\text{NO}_3^-$  was accumulated in sediments.  $\text{NH}_4^+$  concentrations increased from bottom water to pore water and  $\text{NH}_4^+$  was released from sediments. Nitrate sources in bottom water where nitrification existed were sewage (manure), soil nitrogen, chemical fertilizer and precipitation. Sewage (manure) was the major nitrogen contributor (60.8%) in summer. Particularly high  $\delta^{15}\text{N}$  values in pore water indicated that there was strong denitrification at the sediment-water interface in West Lake. The average nitrification rate and denitrification rate at the sediment-water interface were  $2.85 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$  and  $23.51 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ , respectively. The sediment-water interface played a role in nitrogen removal process in aquatic environment. Seasonal and spatial variations of nitrification rates and denitrification rates were found in this study. Temperature and dissolved oxygen were the main influential factors for the transformation of nitrogen at the sediment-water interface in West Lake.

**Key words:** sediment-water interface; nitrate; nitrogen and oxygen isotopes; stable isotope analysis in R (SIAR); denitrification rate

氮元素的水平直接影响着内陆湖泊水环境的安全, 很多湖泊都出现了很高的氮负荷, 作为世界遗产之一的西湖也不能幸免, 西湖 TN 平均浓度超过了地表水水环境功能区目标水质 IV 类 ( $\text{TN} \leq 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的要求, 其主要是以硝酸盐的形式存在<sup>[1,2]</sup>. 沉积物是氮等营养元素的重要贮存库, 上覆水体中的氮通过吸附、络合、絮凝、沉降等作用被沉积物接纳, 同时也可以物理、化学和生物等的作用下使沉积物中的氮不断向上覆水体释放, 成为

水体氮素的源. 在外源污染得到控制时, 湖泊水质并没有得到预期相应的恢复, 沉积物的内源氮已成为水体富营养化污染治理的主要问题<sup>[3-5]</sup>, 氮在沉积物-水界面发生着剧烈的生物地球化学作用, 如: 有机氮氨化过程、硝化过程和反硝化过程. 其中, 反硝化作用是将硝态氮转化为氮气的永久性去除氮途径, 对水体氮素的去除具有重要意义<sup>[6-8]</sup>. 因此, 沉积物-水界面氮的地球化学行为研究, 对有效控制地表水中硝酸盐污染, 理解湖泊水体富营养化具有

收稿日期: 2016-06-17; 修订日期: 2016-11-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41373122, 41273129, 41673097); 浙江省自然科学基金项目 (LY14D010009)

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

关键的作用。

目前,氮、氧同位素(N、O同位素)方法已被广泛应用于各类水环境中无机氮来源、迁移和转化方面的研究<sup>[9~17]</sup>。生命活动和非生命活动过程中<sup>15</sup>N(<sup>18</sup>O)的分馏导致不同的氮污染源有不同的<sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N(<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O)比值。研究者利用各氮源的同位素比值不同,成功地对水体中的氮进行了源解析<sup>[15,16]</sup>。如:Johannsen等<sup>[17]</sup>对德国5条河流的研究发现,秋季和冬季水体硝酸盐含量高,水体硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为8.2‰~11.3‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值为0.4‰~2.2‰,来源主要是土壤氮的硝化作用、生活污水和有机肥。随着科学技术的发展,研究者们已不再满足于定性分析水体中硝酸盐污染的来源<sup>[18,19]</sup>。Parnell等<sup>[18]</sup>开发了一个基于R统计软件的稳定同位素源解析模型(SIAR),将硝酸盐污染源识别从定性研究推进到定量研究。微生物驱动氮素循环的过程中,会同时改变氮同位素值。有机氮的矿化过程,硝化作用和反硝化作用都能引起氮同位素分馏<sup>[15,20~25]</sup>。微生物反硝化更能引起显著的氮同位素分馏,使残余 $\text{NO}_3^-$ 更富集<sup>15</sup>N,这也是氮污染水体中最常有的反应,同时也是水体生态环境自净的重要过程。试验表明:反硝化作用引起 $\text{NO}_3^-$ 含量降低,并伴随 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值成比例增加,氮氧同位素之比接近1.3~2.1:1。因此,反硝化作用在 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 图上具有明显的同位素组成分布特征<sup>[25,26]</sup>。反硝化作用的测定有多种方法,如同位素方法、乙炔抑制法等。乙炔抑制法是目前应用最为广泛的反硝化测定方法,该方法在陆地生态系统和水生生态系统均得到了广泛的应用和发展<sup>[27~34]</sup>。乙炔抑制法利用一定浓度的乙炔抑制剂使反硝化过程停留在 $\text{N}_2\text{O}$ 阶段,根据 $\text{N}_2\text{O}$ 的产量估算反硝化速率。

自20世纪90年代以来,国内的学者逐步利用硝酸盐氮、氧同位素方法来研究地下水、地表水、土壤和大气的氮污染源与地球化学过程<sup>[15,16,25]</sup>,但对于沉积物-水界面的研究则鲜见报道。利用氮、氧稳定同位素法解析西湖沉积物-水界面氮的来源,引入SIAR模型将水体氮污染从定性的探讨带入定量的范畴,并结合乙炔抑制法开展沉积物-水界面反硝化作用的研究,以期对西湖氮污染的治理控制提供科学依据和指导建议。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域概况

杭州西湖是一个小型的城市浅水湖泊,面积

6.5 km<sup>2</sup>,平均水深2.27 m。为了提高西湖的旅游价值和可持续发展的潜力,自20世纪80年代起杭州市对西湖开展了一系列综合整治工作,包括严禁向西湖排污,湖底疏浚、入湖溪流整治、西湖西进、引水工程、水域生态修复等措施<sup>[2,35~37]</sup>,使影响西湖水质的外源污染得到有效的治理。尤其是引水工程,从1986年起直接引入钱塘江水,至2003年扩建引水工程后引水规模增至 $40 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ ,理论上实现了西湖水体一月一换,使西湖水体成为活水,钱塘江引水是西湖的主要水源。经过多年的努力,影响西湖水质的外源基本得到控制,西湖水质状况已有所改善,但目前仍然处于轻度富营养化状态。西湖流域地处杭州市城西,自古以来为著名旅游胜地,全年都是旅游旺季,2015年五一小长假,西湖景区迎客173.3万人次<sup>[38]</sup>。周围无工矿企业废水,商住区生活污水排放等污染源。西湖的东部和北部为杭州主城区,土地利用为商住区。其余区域都被森林覆盖,是杭州的“绿肺”。随着景区旅游业的蓬勃发展,人类活动对西湖环境影响程度也日益增大。西湖所在地杭州地处亚热带湿润地区的北缘,属于亚热带季风性湿润气候,四季分明,降水丰富,平均年降雨量1454 mm(1973~2012年)<sup>[3,20]</sup>。每年4~9月的降雨量大约占了全年降水量的70%,其中夏季降雨量最多,冬季降雨量很少。

### 1.2 样品的采集

于2015年7月(夏)、10月(秋)和2016年1月(冬)、4月(春),分别在西湖主湖区采样,共6个采样点1~6(见图1)。用有机玻璃圆柱状采样柱( $d=5 \text{ cm}$ , $h=30 \text{ cm}$ ),在每个采样点采集2根平行沉积物柱样用于间隙水的提取,泥样厚度约15 cm,沉积物采样柱保留上端底层水(约15 cm),底层水用便携式溶氧仪(雷磁JPB-608)现场检测DO和温度,两端用橡皮塞塞紧后垂直安置,迅速带回实验室。选取采样点1、2、4和5,用同样的方法采集4根平行沉积物柱样用于反硝化速率、硝化速率和硝酸盐氮化速率的测定。

### 1.3 样品处理和测试

柱状样品运到实验室后,抽取底层水经0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后置于 $-18^\circ\text{C}$ 冰箱中冷冻保存;沉积物以5000  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心10 min后制得间隙水,再经0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后置于 $-18^\circ\text{C}$ 箱中冷冻保存。无机离子( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ )用离子色谱(戴安ICS-900)测定。沉积物有机质采用重铬酸钾容量法(GB 9834-88土壤有机质测定法)测定。

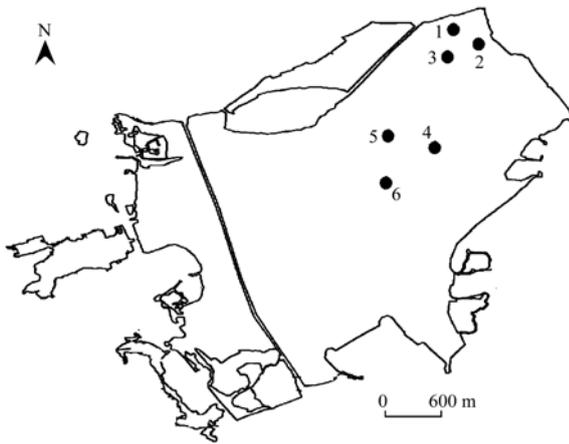


图1 西湖底层水和沉积物采样点分布示意

Fig. 1 Location of sampling sites of bottom water and sediments in West Lake

氮、氧同位素则用细菌反硝化法测定. 具体过程如下: 将致金色假单胞菌 (*P. aureofaciens*) 复壮后, 接种于补充有  $10 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KNO}_3$ 、 $7.5 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  防沫剂的胰蛋白大豆肉汤培养基, 封口并在摇床上培养 6d; 冷冻离心弃去部分上清液, 使培养细胞液浓缩至 5 ~ 10 倍, 每 2 mL 浓缩液移至 20 mL 培养瓶, 用聚四氟乙烯硅脂片盖上并拧紧, 用  $10 \sim 20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$   $\text{N}_2$  流冲洗培养基补充  $\text{NO}_3^-$  所产生的  $\text{N}_2\text{O}$  至少 3 h, 至此制得测试管; 制备样品时, 取适当体积含  $\text{NO}_3^-$  (100 nmol) 的水样, 但不得超过 10 mL, 注入测试管, 摇床培养过夜后, 再注入  $0.1 \sim 0.2 \text{ mL } 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH, 以裂解细菌终止反应, 同时吸收所产生的  $\text{CO}_2$ ; 在在线分离装置上, 用载气氮将  $\text{N}_2\text{O}$  从样品试剂管中剥离出来, 经纯化后送入质谱仪 (Tracegas-Isoprime 100) 中, 进行浓度及其氮、氧同位素的测定. 分析误差  $\delta^{15}\text{N}$  在  $\pm 0.2\%$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  在  $\pm 0.5\%$ . 一般采用  $\delta$  来表示硝酸盐中 N、O 同位素的相对比值:

$$\delta_{\text{sample}} (\%) = \left[ \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right] \times 1000$$

式中,  $R$  代表样品和标准样品中的  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  或  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  的比值, 即  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$ . 自然界中 N 的存在形式有两种  $^{14}\text{N}$  和  $^{15}\text{N}$  (N 同位素), 不同的物质 N 同位素组成不同. N 同位素以大气氮 ( $\text{N}_2$ ) 为参照标准, O 同位素以维也纳标准平均海水 (Vienna Standard Mean Ocean Water, V-SMOW) 为参照标准.

本研究选用改进的 Kim 方法<sup>[39]</sup> 同时测定硝化、反硝化和硝酸盐氨化速率. 采集的 4 根沉积物柱两两作为平行试验组, 其中一组用  $\text{C}_2\text{H}_2$  抑制法进行反硝化培养, 另一组进行无乙炔对照试验. 为了使乙炔抑制组中水相乙炔体积分数达到 10%, 用 30

mL 乙炔饱和的底层水取代培养柱中的底层水. 同时, 为了抑制沉积物内  $\text{N}_2\text{O}$  还原酶的作用, 用  $100 \mu\text{L}$  的微量注射器沿沉积物垂直方向, 每隔 1 cm 穿透培养管壁面 (预先打孔并用硅胶垫填充) 从 4 个方向注入  $300 \mu\text{L}$  的乙炔饱和的底层水. 将 4 根培养管置于水浴培养箱中, 并在每个培养管内距沉积物上方 7 cm 处悬置一个磁力搅拌子, 开始培养试验, 培养 4 h.

培养结束后, 立即取样用于  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  含量的测定.  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度由 Agilent Technologies 7890A System 型气相色谱仪进行分析测定, 色谱配置与分析条件如下: 采用电子捕获检测器 (ECD),  $310^\circ\text{C}$ ; 色谱柱为毛细柱 CP-PoraBOND Q, 长度 25m, 内径  $0.32\text{mm}$ , 液膜厚  $5\mu\text{m}$ ; 载气为高纯  $\text{N}_2$ ; 柱箱温度,  $55^\circ\text{C}$ . 采用 Terry 等<sup>[30]</sup> 提供的公式计算水样中溶解  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度.

计算公式:

$$v = \frac{\Delta c \cdot V}{A \cdot \Delta t}$$

式中,  $V$  为培养管中上覆水的体积 ( $\text{m}^3$ );  $\Delta t$  为培养时间 (d);  $A$  为培养管的表面积 ( $\text{m}^2$ ); 当  $v$  为沉积物的反硝化速率 [ $\mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ] 时,  $\Delta c$  为参照样和乙炔培养样中  $\text{N}_2\text{O}$  浓度的变化 ( $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 当  $v$  为沉积物的硝化速率 [ $\text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ] 时, 为参照样和乙炔培养样中  $\text{NH}_4^+$  浓度的变化 ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $v$  为沉积物的硝酸盐氨化速率 [ $\text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ] 时, 为未经培养样和乙炔培养样中  $\text{NO}_3^-$  浓度的变化 ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

硝化速率、反硝化速率和硝酸盐氨化速率如果按上述公式计算结果为负值, 则视为 0<sup>[28-30]</sup>.

#### 1.4 同位素源解析模型 (SIAR)

引入 SIAR 同位素源解析模型, 对各氮污染源贡献率进行计算, 解析不同的污染源在不同季节中的贡献率.

当定义有  $N$  个测量值、 $J$  种同位素、 $K$  种氮素来源, SIAR 模型表达如下:

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

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

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

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

式中,  $X_{ij}$  表示第  $i$  个样品中第  $j$  种同位素的值,  $i = 1,$

2, 3, ..., N, 而  $j = 1, 2, 3, \dots, J$ ; 而  $S_{jk}$  是第  $k$  种源中第  $j$  种同位素的值,  $k = 1, 2, 3, \dots, K$ , 它通常符合均值为  $\mu_{jk}$ , 方差为  $\omega_{jk}^2$  的正态分布;  $C_{jk}$  是第  $j$  种同位素在第  $k$  个源上的分馏系数, 通常它是呈以均值为  $\lambda_{jk}$ , 方差为  $\tau_{jk}^2$  的正态分布;  $p_k$  为第  $k$  个源的贡献率, 它的统计性质由模型计算得到;  $q_{jk}$  是同位素  $j$  在第  $k$  种源中的浓度;  $\varepsilon_{ij}$  为残差, 用于表征各混合物间剩下的未量化的变异, 呈均值为 0、方差为  $\sigma_j^2$  的正态分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 底层水硝酸盐污染源解析

由表 1 和图 2 可知: 底层水中  $\text{NO}_3^-$  浓度为  $11.45 \sim 108.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4^+$  浓度为  $2.222 \sim 22.22 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  值为  $2.21\text{‰} \sim 15.4\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  值为  $6.0\text{‰} \sim 9.8\text{‰}$ 。这些较低的同位素比率说明底层水中硝酸盐主要来自于各氮源的硝化过程, 本次底层水氮氧同位素值与 Jin 等<sup>[22]</sup> 在 2014 年期间对西湖湖面以下 0.5m 左右水体水质的氮氧同位素值相近, 可见属于城市浅水湖泊的西湖(常年平均水深不超过 2.30m)上下水体水质几乎相同。当环境中

没有较高浓度的  $\text{NH}_4^+$  积累时, 硝化与矿化作用产生的硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  值跟初始反应物质的  $\delta^{15}\text{N}$  值相近, 同位素分馏较小<sup>[25]</sup>, 西湖底层水中  $\text{NH}_4^+$  含量较低, 可见湖水的同位素分馏不明显(表 1)。西湖底层水硝酸盐的行为是保守的,  $\delta^{15}\text{N}$  值基本反映了  $\text{NO}_3^-$  来源的氮同位素特征。徐志伟等<sup>[15]</sup> 对已有研究统计表明, 中国城市生态系统地表水  $\text{NO}_3^-$   $\delta^{15}\text{N}$  特征值为  $-3.0\text{‰} \sim 23\text{‰}$ , 西湖底层水  $\delta^{15}\text{N}$  值也在这一范围内。西湖每月换水一次, 所以西湖水源主要为来自钱塘江的引水, 钱塘江的引水的  $\delta^{15}\text{N}$  平均值为  $5.3\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  平均值为  $-1.3\text{‰}$ <sup>[22]</sup>。钱塘江引水到达西湖成为西湖水后, 西湖又汇入雨水、地表径流等, 这直接导致水体  $\text{NO}_3^-$  的  $\delta^{18}\text{O}$  值的提高, 底层水  $\delta^{18}\text{O}$  平均值达到  $7.7\text{‰}$ 。根据图 2 氮氧同位素值关系图和西湖流域土地利用情况可得, 西湖底层水硝酸盐的来源是土壤氮、生活污水(粪肥)、化肥和降雨的混合源。西湖流域是旅游胜地, 大量的游客导致西湖周边公厕、生活垃圾等的增加, 降雨后, 导致含氮丰富的地表径流和公厕渗滤液[类似生活污水(粪肥)]入湖。

表 1 西湖底层水、间隙水理化指标以及硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  值

Table 1 Physical and chemical parameters,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$  values of the bottom water and pore water in West Lake

水样	项目	$T$ / $^{\circ}\text{C}$	DO / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NO}_3^-$ / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NO}_2^-$ / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+$ / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\delta^{15}\text{N}$ / $\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}$ / $\text{‰}$
底层水 ( $N = 24$ )	Mean	16.9	3.24	55.00	0.652	8.333	8.20	7.7
	Max	28.3	3.70	108.5	7.17	22.22	15.4	9.8
	Min	8.80	2.90	11.45	0.000	2.222	2.21	6.0
	S. D.	8.04	0.25	7.903	0.435	4.444	3.34	1.1
间隙水 ( $N = 24$ )	Mean	—	—	12.09	2.83	288.3	25.9	1.6
	Max	—	—	34.35	18.5	570.0	32.6	6.4
	Min	—	—	1.451	0.000	67.78	15.1	-0.3
	S. D.	—	—	1.774	1.09	100.0	3.67	1.5

西湖底层水  $\text{NO}_3^-$  的  $\delta^{15}\text{N}$  值和  $\delta^{18}\text{O}$  值呈现明显季节差异(图 2)。夏季底层水  $\delta^{15}\text{N}$  值偏高, 冬季底层水  $\delta^{15}\text{N}$  值偏低, 春秋两季底层水  $\delta^{15}\text{N}$  值介于两者中间, 这可能是氮的混合源中各源(土壤氮、生活污水(粪肥)、化肥、和降雨)贡献率的差异导致。引入了 SIAR 同位素源解析模型来对各个样点的污染源贡献率进行计算。SIAR 利用输入的氮氧同位素信息, 用于解析出 4 种氮素污染源在 4 个季节中的贡献率(表 2)。各种源的初始同位素特征的均值和方差来自文献[15, 16, 25], 同位素分馏系数为 0。SIAR 采用的是 Dirichlet 分布来作为独立的源信息输入, 且各源的贡献率之和为 1。

钱塘江引水中氮源主要来自化肥和土壤, 雨水

所占比例最低(表 2)。以钱塘江引水中氮源的占比为背景值, 因为降雨对西湖水的补充, 西湖水氮源中雨水的比重增加到 14% 以上。冬季底层水  $\text{NO}_3^-$  的  $\delta^{15}\text{N}$  值与钱塘江引水的  $\delta^{15}\text{N}$  值接近, 冬季降雨量全年最低, 地表径流、化粪池渗滤液等氮源对西湖氮的补充也少, 所以氮源中生活污水(粪肥)的占比略有降低, 氮源雨水占比增加使得在西湖流域没有明显外来源补充的土壤氮和化肥的份额减少, 冬季西湖氮源主要有化肥、土壤氮和生活污水(粪肥)。夏季降雨丰富, 地表径流, 化粪池渗滤液对西湖水的补充增多, 生活污水(粪肥)成为西湖水氮的主要污染源, 贡献率高达 60.8%。春季和秋季西湖水氮源主要补充还是来自地表径流和粪池渗滤液形成的生活

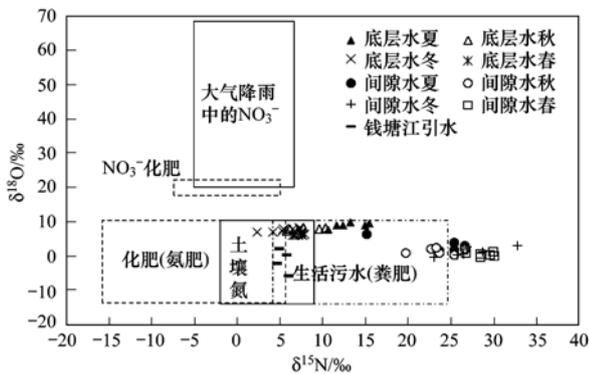


图2 氮源、钱塘江引水、西湖底层水和间隙水的  $\delta^{15}\text{N}$  值和  $\delta^{18}\text{O}$  值

Fig. 2 The  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of  $\text{NO}_3^-$  sources, transfer water from Qiantang River, bottom water and pore water in West Lake

污水(粪肥),其贡献率在34%以上。生活污水(粪肥)是西湖流域氮的主要污染源,由此可见,作为旅游业“当家花旦”的西湖景区,必须提高旅游环境管理水平,其环境保护工作任务任重道远。

表2 基于 SIAR 模型的不同季节各氮源的贡献率/%  
Table 2 Mean values of source contributions in different seasons using SIAR/%

污染源	夏季	秋季	冬季	春季	钱塘江引水
生活污水(粪肥)	60.8	37.5	24.4	34.7	25.2
化肥	8.47	19.6	31.7	23.2	35.5
土壤氮	14.3	25.5	25.3	27.5	34.2
降雨	16.4	17.4	18.6	14.6	5.07

## 2.2 间隙水反硝化作用的识别

间隙水中  $\text{NO}_3^-$  的平均浓度  $12.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 低于底层水中  $\text{NO}_3^-$  的平均浓度, 间隙水与底层水中  $\text{NO}_3^-$  浓度差的存在, 则必然导致一个由高浓度向低浓度进行的分子扩散作用。当底层水高含量  $\text{NO}_3^-$  扩散到沉积物中时, 可为反硝化作用提供更多的氮源。间隙水  $\text{NH}_4^+$  的平均浓度为  $288.3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 远高于底层水  $\text{NH}_4^+$  含量。沉积物中有机氮经氨化作用转化为  $\text{NH}_4^+$ , 沉积物的缺氧和厌氧环境不利于硝化反应的进行, 导致  $\text{NH}_4^+$  在间隙水中蓄积,  $\text{NH}_4^+$  由高浓度向低浓度进行扩散, 即沉积物存在释  $\text{NH}_4^+$  现象<sup>[31-34]</sup>。施伊丽等<sup>[35]</sup>关于西湖沉积物氮释放研究的结果表明, 西湖沉积物-水界面  $\text{NH}_4^+$  通量为正(释放  $51.74 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ ),  $\text{NO}_3^-$  通量为负(吸附  $14.60 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ )。间隙水  $\delta^{15}\text{N}$  值为  $15.1\text{‰} \sim 32.6\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  值为  $-0.30\text{‰} \sim 6.4\text{‰}$ , 间隙水中  $\delta^{15}\text{N}$  平均值分别为  $25.9\text{‰}$ , 远高于底层水的  $\delta^{15}\text{N}$  平均值  $8.20\text{‰}$ 。沉积物是湖泊外源输入经上覆水体颗粒物的吸附、络合、絮凝及沉降作用最终在湖底形成的。沉积物作

为湖泊污染物的“汇”, 也会在环境因子的改变下成为上覆水体污染物质的“源”。因此, 沉积物和上覆水体中的硝酸盐来源, 从理论上讲应该是一致的。但是西湖沉积物间隙水特别高的  $\delta^{15}\text{N}$  值已经失去了  $\text{NO}_3^-$  真实污染源的同位素特征值。

反硝化作用的发生会使较轻的元素被优先使用, 导致氮同位素值明显升高, 其产生的同位素分馏系数为  $-40\text{‰} \sim -5.0\text{‰}$ , 能使水体中同位素值失去其真实污染源的标志<sup>[15,19,25]</sup>。沉积物间隙水中的低  $\text{NO}_3^-$  浓度和高  $\delta^{15}\text{N}$  值, 说明西湖沉积物中存在强烈的反硝化作用, 反硝化作用优先使用了  $\text{NO}_3^-$  中的  $^{14}\text{N}$ , 使水体  $\text{NO}_3^-$  含量降低并且残留的  $\text{NO}_3^-$  中富集了  $^{15}\text{N}$ 。

## 2.3 沉积物硝化和反硝化

沉积物-水界面的硝化速率、反硝化速率和硝酸盐氮化速率年均统计如表3所示, 显示了沉积物-水界面有很强的反硝化作用, 反硝化速率为  $2.801 \sim 41.78 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ , 平均值为  $23.51 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 。可见西湖沉积物-水界面的反硝化作用是减轻西湖水体氮负荷的一个重要途径。西湖沉积物-水界面的反硝化速率值接近于徐徽等<sup>[40]</sup>研究的太湖沉积物的反硝化速率, 低于上海苏州河<sup>[31]</sup>表层沉积物的反硝化速率  $216.4 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ , 西湖沉积物有机质含量  $79.54 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[41]</sup>, 其原因可能是西湖沉积物经过多次疏浚, 现有底质中有机碳的匮乏一定程度上限制了反硝化作用。沉积物-水界面的硝化速率为  $0.334 \sim 5.39 \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ , 平均值为  $2.85 \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ , 低于鲤鱼养殖塘的硝化速率  $4.46 \sim 109 \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ <sup>[28]</sup> 接近于珠江口沉积物的硝化速率<sup>[27]</sup>, 其主要原因是西湖底层水温度变化范围为  $8.80 \sim 28.3^\circ\text{C}$ , 而鲤鱼养殖塘全年温度接近硝化细菌生长的最适温度(约  $30^\circ\text{C}$ ), 有利于硝化反应的进行。

西湖平均水深  $2.27 \text{ m}$  且西湖水一月一换, 沉积物-水界面底层水溶解氧平均值为  $3.24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 沉积物中有机质的降解需消耗溶氧, 使得沉积物处于缺氧状态和厌氧状态 ( $< 1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 导致硝化作用不明显。硝酸盐氮化速率为  $0.000 \sim 1.19 \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ , 低于鲤鱼养殖塘的硝酸盐氮化速率  $0.26 \sim 5.4 \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ <sup>[28]</sup>, 养殖塘因为有喂食和鱼类排泄物, 沉积物中有机物充足, 西湖沉积物中有机物相对匮乏, 这可能限制了硝酸盐氮化还原菌的生长且造成了反应电子供体不足。

沉积物-水界面各采样点硝化速率和反硝化速

率的季节变化如图 3 和 4 所示,西湖沉积物-水界面硝化速率和反硝化速率的季节变化差异显著. 各采样点最高硝化速率出现在秋季,最低硝化速率和反硝化速率均出现在冬季. 夏季气温升高,底层水温度达 28.1℃,虽然气温的升高有利于硝化作用的进行,但相应的底层水溶解氧的降低又限制了硝化作用的进行,因此温度和溶解氧都较高的秋季各点都出现了硝化速率的最大值.

表 3 西湖沉积物-水界面反硝化速率、硝化速率和氨化速率的统计分析

Table 3 Rates of denitrification, nitrification and ammonification at the sediment-water interface of West Lake

时间	反硝化速率 / $\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$	硝化速率 / $\text{mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$	氨化速率 / $\text{mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$
Mean	23.51	2.85	0.16
Max	41.78	5.39	1.2
Min	2.801	0.334	0.00
S. D.	12.76	1.43	0.35

沉积物-水界面各采样点硝化速率和反硝化速率的空间变化如图 3 和 4 所示,西湖沉积物-水界面硝化速率和反硝化速率的空间差异虽不如季节差异那么显著但也是存在的,这表明温度不是影响浅水湖泊沉积物-水界面氮迁移转化的唯一因素. 2 号采

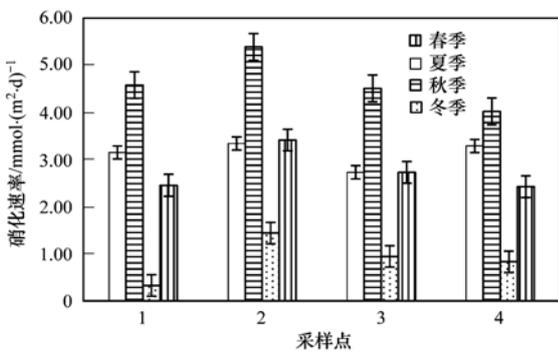


图 3 西湖沉积物-水界面硝化速率时空变化

Fig. 3 Temporal and spatial variation of nitrification rate at the sediment-water interface of West Lake

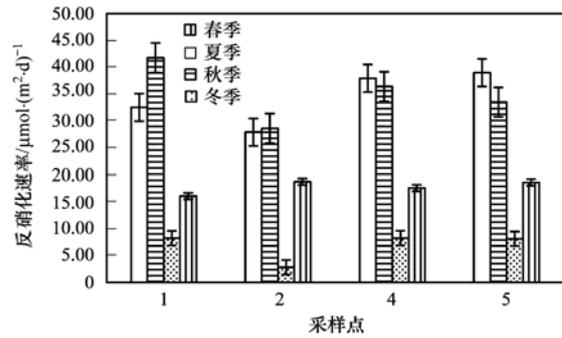


图 4 西湖沉积物-水界面反硝化速率时空变化

Fig. 4 Temporal and spatial variation of denitrification rate at the sediment-water interface of West Lake

样点硝化速率比其他采样点略高,而该点反硝化速率又比其他点低. 2 号采样点接近西湖的音乐喷泉,面积约 250 m<sup>2</sup>,喷出多种形状的水柱、水雾、水球,使得该区域底层水溶解氧全年平均浓度达 3.6 mg·L<sup>-1</sup>,明显高于其他地区. 充足的溶解氧有利于硝化反应的进行,抑制了反硝化作用,因此西湖内喷泉等增加水体扰动的活动都可能导致沉积物反硝化能力降低.

用 SPSS 19.0 软件对硝化速率、反硝化速率、硝酸盐氨化速率和底层水水质参数进行 Pearson 相关性分析,结果如表 4 所示. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和硝化作用呈现正相关,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和反硝化作用呈现极显著负相关,硝化速率和反硝化速率呈极显著正相关,硝化作用产生的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 直接为反硝化作用提供了反应底物. 硝酸盐氨化速率与硝化速率和反硝化速率显著负相关. 沉积物硝化速率和水温呈显著正相关,反硝化速率和水温呈极显著正相关. 沉积物硝化速率和溶解氧呈极显著负相关,反硝化速率和溶解氧也呈极显著负相关. 温度和溶解氧是影响西湖沉积物-水界面氮迁移转化的主要因素. TN 与硝化速率和反硝化速率都呈极显著负相关,硝化作用和反硝化作用越剧烈,氮的降低速度越快,可见沉积物-水界面在水环境氮的去除中占重要地位.

表 4 反硝化速率、硝化速率和氨化速率与底层水水质参数的相关性<sup>1)</sup> (n = 16)

Table 4 Correlation of denitrification, nitrification and ammonification rates with bottom water quality indexes (n = 16)

	反硝化速率	硝化速率	氨化速率	T(水温)	DO	TN	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
反硝化速率	1.00							
硝化速率	0.818 **	1.00						
氨化速率	-0.674 **	-0.622 *	1.00					
T(水温)	0.855 **	0.582 *	0.454	1.00				
DO	-0.810 **	-0.718 **	0.380	-0.687 **	1.00			
TN	-0.940 **	-0.878 **	0.678 **	-0.821 **	0.819 **	1.00		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.710 **	0.381	0.094	-0.866 **	0.441	0.638 **	1.00	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.456	0.566 *	0.107	0.326	-0.144	-0.495	-0.481	1.00

1) \*\* 表示在 0.01 水平上极显著相关 \* 表示在 0.05 水平上显著相关

### 3 结论

(1) 对西湖底层水体中氮、氧同位素的测定显示底层水体中的氮污染来源包括土壤氮、生活污水(粪肥)、化肥和降雨,生活污水(粪肥)是西湖流域水体的主要氮污染源. 各氮源贡献率呈现季节差异,其中夏季生活污水(粪肥)的贡献率增至 60% 以上. 间隙水中的低  $\text{NO}_3^-$  浓度和高  $\delta^{15}\text{N}$  值,证明了沉积物中存在强烈的反硝化作用,同位素分馏致使  $\delta^{15}\text{N}$  失去了硝酸盐真实污染来源的特征值.

(3) 西湖沉积物硝化速率和反硝化速率的年平均值分别为  $2.85 \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$  和  $23.51 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ . 沉积物较高的反硝化脱氮能力对西湖氮浓度的控制有积极的作用. 沉积物-水界面在水环境氮的去除中占重要地位. 温度和溶解氧是影响西湖沉积物-水界面氮迁移转化的主要因素. 西湖内喷泉等增加水体扰动的活动可能导致沉积物反硝化能力降低.

#### 参考文献:

- [ 1 ] 朱广伟. 太湖富营养化现状及原因分析[J]. 湖泊科学, 2008, **20**(1): 21-26.  
Zhu G W. Eutrophic status and causing factors for a large, shallow and subtropical Lake Taihu, China[J]. Journal of Lake Sciences, 2008, **20**(1): 21-26.
- [ 2 ] Jin Z F, Chen L X, Li F L, *et al.* Effects of water transfer on water quality and estimation of the pollutant fluxes from different sources into West Lake, Hangzhou City, China [ J ]. Environmental Earth Sciences, 2015, **73**(3): 1091-1101.
- [ 3 ] 李宝, 丁士明, 范成新, 等. 滇池福保湾底泥内源氮磷营养盐释放通量估算[J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 114-120.  
Li B, Ding S M, Fan C X, *et al.* Estimation of releasing fluxes of sediment nitrogen and phosphorus in Fubao Bay in Dianchi Lake[J]. Environmental Science, 2008, **29**(1): 114-120.
- [ 4 ] 吴丰昌, 万国江, 黄荣贵. 湖泊沉积物-水界面营养元素的生物地球化学作用和环境效应 1. 界面氮循环及其环境效应[J]. 矿物学报, 1996, **16**(4): 403-409.  
Wu F C, Wan G J, Huang R G. Biogeochemical processes of nutrition elements at the sediment-water interface of lakes I. Nitrogen cycling and its environmental impacts [ J ]. Acta Mineralogica Sinica, 1996, **16**(4): 403-409.
- [ 5 ] Sarazin G, Gaillard J F C, Philippe L, *et al.* Organic matter mineralization in the pore water of a eutrophic lake (Aydat Lake, Puy de Dôme, France)[J]. Hydrobiologia, 1995, **315**(2): 95-118.
- [ 6 ] 陈能汪, 吴杰忠, 洪华生. 九龙江河口区夏季反硝化作用初探[J]. 环境科学, 2011, **32**(11): 3229-3234.  
Chen N W, Wu J Z, Hong H S. Preliminary results concerning summer-time denitrification in the Jiulong River Estuary [ J ]. Environmental Science, 2011, **32**(11): 3229-3234.
- [ 7 ] 杨丽标, 雷坤, 孟伟. 夏季大辽江河口区水体反硝化及其影响因素[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 905-913.  
Yang L B, Lei K, Meng W. Denitrification in water of Daliao river estuary in summer and the effect of environmental factors [ J ]. Environmental Science, 2015, **36**(3): 905-913.
- [ 8 ] 程建华, 窦智勇, 孙庆业. 铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(4): 1362-1370.  
Cheng J H, Dou Z Y, Sun Q Y. Distribution characteristics of nitrifiers and denitrifiers in the river sediments of Tongling City [ J ]. Environmental Science, 2016, **37**(4): 1362-1370.
- [ 9 ] 李瑞, 肖琼, 刘文, 等. 运用硫同位素、氮氧同位素示踪里湖地下河硫酸盐、硝酸盐来源[J]. 环境科学, 2015, **36**(8): 2877-2886.  
Li R, Xiao Q, Liu W, *et al.* Using  $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$  and  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ ,  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$  to trace the sources of sulfur and nitrate in Lihu Lake underground water, Guangxi, China [ J ]. Environmental Science, 2015, **36**(8): 2877-2886.
- [ 10 ] Li S L, Liu C Q, Li J, *et al.* Assessment of the sources of nitrate in Changjiang River China using a nitrogen and oxygen isotopic approach [ J ]. Environmental Sciences ( Technology, 2010, **44**(5): 1573-1758.
- [ 11 ] Heaton T H E, Stuart M E, Sapiano M, *et al.* An isotope study of the sources of nitrate in Malta's groundwater [ J ]. Journal of Hydrology, 2012, **414-415**: 244-254.
- [ 12 ] 肖红伟, 肖化云, 龙爱民, 等. 贵阳地区大气降水中  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  组成及来源分析[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(4): 940-945.  
Xiao H W, Xiao H Y, Long A M, *et al.* Nitrogen isotopic composition and source of nitrate in precipitation at Guiyang [ J ]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(4): 940-945.
- [ 13 ] Hosono T, Tokunaga T, Kagabu M, *et al.* The use of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  tracers with an understanding of groundwater flow dynamics for evaluating the origins and attenuation mechanisms of nitrate pollution [ J ]. Water Research, 2013, **47**(8): 2661-2675.
- [ 14 ] 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.
- [ 15 ] 徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 等. 中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 3230-3238.  
Xu Z W, Zhang X Y, Yu G R, *et al.* Review of dual stable isotope technique for nitrate source identification in surface- and groundwater in China [ J ]. Environmental Science, 2014, **35**(8): 3230-3238.
- [ 16 ] 丁京涛, 席北斗, 许其功, 等. 稳定同位素技术在地表水硝酸盐污染研究中的应用[J]. 湖泊科学, 2013, **25**(5): 617-627.  
Ding J T, Xi B D, Xu Q G, *et al.* Application of stable isotope on nitrate pollution researches of surface water [ J ]. Journal of Lake Sciences, 2013, **25**(5): 617-627.
- [ 17 ] Johannsen A, Dähnke K, Emeis K. Isotopic composition of nitrate in five German rivers discharging into the North Sea [ J ]. Organic Geochemistry, 2008, **39**(12): 1678-1689.
- [ 18 ] 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): e9672.
- [ 19 ] Xue D M, Baets B D, 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.
- [20] 李思亮, 刘从强, 肖化云. 地表环境氮循环过程中微生物作用及同位素分馏研究综述[J]. *地质地球化学*, 2002, **30**(4): 40-45.
- Li S L, Liu C Q, Xiao H Y. Microbial effect on nitrogen cycle and nitrogen isotope fractionation on the earth's surface-a review [J]. *Geology-Geochemistry*, 2002, **30**(4): 40-45.
- [21] Aravena R, Robertson W D. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: study of nitrate from a large-flux septic system plume[J]. *Groundwater*, 1998, **36**(6): 975-982.
- [22] 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.
- [23] Kessler A J, Bristow L A, Cardenas M B, *et al.* The isotope effect of denitrification in permeable sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, **133**: 156-167.
- [24] 任玉芬, 张心昱, 王效科, 等. 北京城市地表河流硝酸盐氮来源的氮氧同位素示踪研究[J]. *环境工程学报*, 2013, **7**(5): 1636-1640.
- Ren Y F, Zhang X Y, Wang X K, *et al.* Application of nitrogen and oxygen isotopes in study of nitrate sources in Beijing urban rivers [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, **7**(5): 1636-1640.
- [25] Xue D M, Botte J, Baets B D, *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.
- [26] Clague J C, Stenger R, Clough T J. Evaluation of the stable isotope signatures of nitrate to detect denitrification in a shallow groundwater system in New Zealand [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, **202**: 188-197.
- [27] 马培, 李新艳, 王华新, 等. 河流反硝化过程及其在河流氮循环与氮去除中的作用[J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(4): 623-633.
- Ma P, Li X Y, Wang H X, *et al.* Denitrification and its role in cycling and removal of nitrogen in river [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, **33**(4): 623-633.
- [28] 钟大森, 王芳, 王春生, 等. 不同密度下的鲤鱼扰动作用对沉积物-水界面硝化、反硝化和氨化速率的影响[J]. *水生生物学报*, 2013, **37**(6): 1103-1111.
- Zhong D S, Wang F, Wang C S, *et al.* Effect on the bioturbation of carps in different density on denitrification, nitrification and nitrate ammonification rates on sediment-water interface [J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2013, **37**(6): 1103-1111.
- [29] 徐继荣, 王友绍, 殷建平, 等. 珠江口入海河段 DIN 形态转化与硝化和反硝化作用[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(5): 686-692.
- Xu J R, Wang Y S, Yin J P, *et al.* Transformation of dissolved inorganic nitrogen species and nitrification and denitrification processes in the near sea section of Zhujiang river [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, **25**(5): 686-692.
- [30] Terry R E, Tate III R L, Duxbury J M. The effect of flooding on nitrous oxide emissions from an organic soil [J]. *Soil Science*, 1981, **132**(3): 228-232.
- [31] 俞琳, 王东启, 邓焕广, 等. 上海市苏州河与崇明岛河流沉积物反硝化速率及其影响因素[J]. *生态与农村环境学报*, 2015, **31**(1): 100-105.
- Yu L, Wang D Q, Deng H G, *et al.* Denitrification rates in sediments of Suzhou River and Rivers in Chongming Island of Shanghai and their affecting factors [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, **31**(1): 100-105.
- [32] Saunders D L, Kalf J. Denitrification rates in the sediments of Lake Memphremagog, Canada-USA [J]. *Water Research*, 2001, **35**(8): 1897-1904.
- [33] 陈朱虹, 陈能汪, 吴殷琪, 等. 河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量[J]. *环境科学*, 2014, **35**(9): 3325-3335.
- Chen Z H, Chen N W, Wu Y Q, *et al.* Sediment-water flux and processes of nutrients and gaseous nitrogen release in a China river reservoir [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(9): 3325-3335.
- [34] Chowdhury M, Bakri D A. Diffusive nutrient flux at the sediment-water interface in Suma Park Reservoir, Australia [J]. *Hydrological Sciences Journal*, 2006, **51**(1): 144-156.
- [35] 施伊丽, 万瑜, 金赞芳. 杭州西湖底泥氮释放通量及影响因素研究[J]. *环境科技*, 2016, **29**(1): 46-50.
- Shi Y L, Wan Y, Jin Z F. Study on release of nitrogen from sediment and its influencing factors in Hangzhou West Lake [J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, **29**(1): 46-50.
- [36] 尤爱菊, 吴芝瑛, 韩曾萃, 等. 引水等综合整治后杭州西湖氮、磷营养盐时空变化(1985-2013年)[J]. *湖泊科学*, 2015, **27**(3): 371-377.
- You A J, Wu Z Y, Han Z C, *et al.* Spatial and temporal distributions and variations of nutrients in the West Lake, Hangzhou, after the implementation of integrated water management program (1985-2013) [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2015, **27**(3): 371-377.
- [37] 张丹, 王川, 王艳云, 等. 杭州西湖底泥反硝化作用初探[J]. *水生态学杂志*, 2015, **36**(3): 18-24.
- Zhang D, Wang C, Wang Y Y, *et al.* Preliminary study of denitrification in the sediments of West Lake, Hangzhou [J]. *Journal of Hydroecology*, 2015, **36**(3): 18-24.
- [38] Zhang X M. 2015 端午西湖又将迎来旅游高峰, 看西湖工作人员如何统计游客量 [EB/OL]. [http://www. askci. com/ travel/2015/05/22/1631281tqh. shtml](http://www.askci.com/travel/2015/05/22/1631281tqh.shtml), 2015-05-22.
- [39] Kim D H, Matsuda O, Yamamoto T. Nitrification, denitrification and nitrate reduction rates in the sediment of Hiroshima bay, Japan [J]. *Journal of Oceanography*, 1997, **53**: 317-324.
- [40] 徐徽, 张路, 商景阁, 等. 太湖梅梁湾水土界面反硝化和厌氧氨氧化[J]. *湖泊科学*, 2009, **21**(6): 775-781.
- Xu H, Zhang L, Shang J G, *et al.* Denitrification and anammox on the sediment-water interface in the Meiliang Bay of Lake Taihu [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2009, **21**(6): 775-781.
- [41] 施伊丽. 西湖沉积物-水界面氮的迁移转化过程研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015. 28-29.
- Shi Y L. Nitrogen transformation process on sediment-water interface in West Lake [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2015. 28-29.

## CONTENTS

Dry and Bulk Nitrogen Deposition in Suburbs of Xining City .....	XU Wen, JIN Xin, LUO Shao-hui, <i>et al.</i> (1279)
Day-Night Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in PM <sub>10</sub> During Spring and Summer of Lanzhou .....	MA Li, YU Ye, WANG Bo, <i>et al.</i> (1289)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions in Sanya, Hainan .....	WANG Lu, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (1298)
Pollution Characteristics of NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in PM <sub>2.5</sub> and Their Precursor Gases During 2015 in an Urban Area of Beijing .....	DING Meng-meng, ZHOU Jian-nan, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (1307)
Pollution Characteristics of PCDD/Fs in Ambient Air and Exposure Risk Assessment Around a Municipal Solid Waste Incinerator in Beijing .....	QI Li, REN Yue, LIU Ai-min, <i>et al.</i> (1317)
Community Characteristics of Cultivable Bacteria in Fine Particles (PM <sub>2.5</sub> ) of Beijing and Baoding .....	HU Ya-dong, MA An-zhou, LÜ Peng-yi, <i>et al.</i> (1327)
Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Artery and Collector Roads in Nanjing Based on Real-time Traffic Data .....	LI Xiao-yu, WU Lin, ZOU Chao, <i>et al.</i> (1340)
Catalytic Combustion of Soot Particulates over Rare Earth Pyrochlore Oxides Doped with Transition Metals .....	LI Xi-feng, SUN Yu-qi, WANG Zhong-peng, <i>et al.</i> (1348)
Water Quality Analysis of Beijing Segment of South-to-North Water Diversion Middle Route Project .....	XU Hua-shan, ZHAO Lei, SUN Hao-su, <i>et al.</i> (1357)
Hanfeng Pre-reservoir Commissioning Time Variation Feature of the Hydrology and Water Quality in Three Gorges Reservoir .....	YANG Bing, HE Bing-hui, WANG De-bao (1366)
Modeling of Water Quality Response to Land-use Patterns in Taizi River Basin Based on Partial Least Squares .....	LI Lin-lin, ZHANG Yi-zhang, TANG Chang-yuan, <i>et al.</i> (1376)
Distribution Characteristics of Water Temperature and Water Quality of Fuxian Lake During Thermal Stratification Period in Summer .....	WANG Lin-jie, YU Hui, NIU Yong, <i>et al.</i> (1384)
Vertical Stratification Characteristics of Dissolved Oxygen and Phytoplankton in Thousand-Island Lake and Their Influencing Factors .....	YU Yan, LIU De-fu, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (1393)
Community Structure Characteristics of Eukaryotic Planktonic Algae in Liaohé River Through High-throughput Sequencing .....	WANG Jing-qi, WANG Shu-ping, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (1403)
Effects of Coastal Organic Pollution on Bacterioplankton Community in Sanmen Bay .....	DAI Wen-fang, GUO Yong-hao, YU Wei-na, <i>et al.</i> (1414)
Nitrate Source Identification and Nitrification-denitrification at the Sediment-water Interface .....	JIN Zan-fang, GONG Jia-lin, SHI Yi-li, <i>et al.</i> (1423)
Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Water and Sediments from Nansha Mangrove Wetland .....	DING Yang, HUANG Huan-fang, LI Hui, <i>et al.</i> (1431)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals from River Network Sediment in Western Area of Taihu Lake .....	BIAN Bo, ZHOU Yan, ZHANG Qin (1442)
Efficacy of Phoslock® on the Reduction of Sediment Phosphorus Release in West Lake, Hangzhou, China .....	ZHU Guang-wei, LI Jing, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (1451)
Identification and PAC Adsorption of Foulants Responsible for Irreversible Fouling During Ultrafiltration of Dongjiang River Water .....	YANG Hai-yan, WANG Can, YAN Zhong-sen, <i>et al.</i> (1460)
Efficiency and Kinetics of Triclosan Degradation in Aqueous Solution by UV/Sodium Persulfate .....	LI Qing-song, LI Xue-yan, YAO Ning-bo, <i>et al.</i> (1467)
Influencing Factors on the Degradation of PFOS Through VUV-SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	HAN Hui-li, WANG Hong-jie, DONG Wen-yi (1477)
Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) and Oxidation of SSA by Carbon Nitride .....	LI Li-li, CHEN Cui-hai, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (1483)
Modification of Diatomite by Zirconium and Its Performance in Phosphate Removal from Water .....	FAN Yi, WANG Zhe, ZHAO Lian-qin, <i>et al.</i> (1490)
Reducing Effect of Three Disinfection Technologies for Sulfonamides Resistance Genes .....	ZHENG Ji, ZHOU Zhen-chao, CHEN Fang, <i>et al.</i> (1497)
Removal of Estrogenic Effect by Typical Domestic Wastewater Treatment Processes .....	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1506)
Effect of SRT on Stability of Yeast-SBR in Treating Oil-containing Wastewater .....	LÜ Wen-zhou, ZHANG Shu-lin, QIAO Yu-xiang, <i>et al.</i> (1513)
Degradation of the Disperse Dye Neocron Black(NB) by Biological Treatment .....	YANG Bo, DING Feng-you, XU Hui, <i>et al.</i> (1520)
Function of Polyphosphate Kinase Gene in Biological Phosphate Removal During the Wastewater Treatment Process .....	NAN Ya-ping, ZHOU Guo-biao, YUAN Lin-jiang (1529)
Short-cut Nitrification Recovery and Its Transformation into CANON Process in a Biofilm Reactor .....	FU Kun-ming, ZHOU Hou-tian, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (1536)
Nitrogen Removal Characteristics and Diversity of Microbial Community in ANAMMOX Reactor .....	CAO Yan, WANG Tong-yu, QIN Yu-jie, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Environment Adjustment Layers on Nitrogen Transformation in Anaerobic Bioreactor Landfills .....	HE Zheng-kun, SONG Bo-yu, ZHU Nan-wen, <i>et al.</i> (1551)
Characteristics of Anaerobic Methane Removal Coupled to Fe(III) Reduction in Aged Refuse .....	WANG Li-li, HE Ting, LONG Yan, <i>et al.</i> (1558)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Tracing Sources by Pb & Sr Isotope in the Soil Profile of Woodland in Quanzhou .....	SUN Jing-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1566)
Accumulation and Migration Characteristics in Soil Profiles and Bioavailability of Heavy Metals from Livestock Manure .....	HE Meng-yuan, DONG Tong-xi, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (1576)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils from Shandong .....	GE Wei, CHENG Qi-qi, CHAI Chao, <i>et al.</i> (1587)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Organophosphorus Pesticides in Typical Soil Environment of Jiangnan Plain .....	WANG Jian-wei, ZHANG Cai-xiang, PAN Zhen-zhen, <i>et al.</i> (1597)
Characteristics and Influencing Factors of Biologically-based Phosphorus Fractions in the Farmland Soil .....	CAI Guan, HU Ya-jun, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (1606)
Effect of Straw Application on the Dynamics of Exogenous Nitrogen and Microbial Activity in Paddy Soil .....	CHEN Shan, DING Xian-qing, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (1613)
Effects of Biochar on Surface Albedo and Soil Respiration in Suburban Agricultural Soil .....	ZHANG Yang-yang, HU Xue-yu, ZOU Juan, <i>et al.</i> (1622)
N <sub>2</sub> O Consumption Ability of Submerged Paddy Soil and the Regulatory Mechanism .....	WANG Ling, XING Xiao-yi, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (1633)
Non-CO <sub>2</sub> Greenhouse Gas Release from Different Biological Wastewater Treatment Processes .....	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, LIU Wen-bo, <i>et al.</i> (1640)
Effect of Application of Sewage Sludge Composts on Greenhouse Gas Emissions in Soil .....	YANG Yu-han, YI Jian-ting, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1647)
Effect of Nano Zeolites on pH, CEC in Soil and Cd Fractions in Plant and Soil at Different Cadmium Levels .....	CHI Sun-lin, XU Wei-hong, XIONG Shi-juan, <i>et al.</i> (1654)
Dynamic Differences of Uptake and Translocation of Exogenous Selenium by Different Crops and Its Mechanism .....	PENG Qin, LI Zhe, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (1667)
Alleviation Effects of Exogenous Melatonin on Ni Toxicity in Rice Seedlings .....	LIU Shi-xiang, HUANG Yi-zong, LUO Ze-jiao, <i>et al.</i> (1675)
Forms Distribution and Ecotoxicity of Three Forms of Sulfonamides in Root-Soil Interface of Maize .....	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Wan-feng, <i>et al.</i> (1683)
Effect of Sediments on Bioaccumulation of Mercury in Fish Body in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area .....	SUN Song, LI Chu-xian, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1689)
Bioaccumulation and Correlation of Heavy Metals in Human Hairs From Urban and Rural Areas of Chongqing .....	HE Ming-jing, LI Qi, WANG Deng-xiang, <i>et al.</i> (1697)
Microbial Community Structure and Diversity in Cellar Water by 16S rRNA High-throughput Sequencing .....	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (1704)
Performance Improvement of Microbial Fuel Cell with Polyaniline Doped Graphene Anode .....	HUANG Li-hua, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i> (1717)
Brief Introduction of Pollution Sites Remediation and Risk Assessment and Its Policy Making in United States .....	RONG Yue (1726)