

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第3期

Vol.39 No.3

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角典型站点冬季大气 PM_{2.5} 中 OC、EC 污染特征 康晖, 朱彬, 王红磊, 施双双 (961)

南京北郊能见度变化中二次无机盐消光的重要作用 于超, 于兴娜, 赵天良, 张蕾, 马国煦, 王咏薇 (972)

常州夏冬季 PM_{2.5} 中无机组分昼夜变化特征与来源解析 刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 苏亚兰, 叶招莲 (980)

天津市春季道路降尘 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中的元素特征 王士宝, 姬亚芹, 李树立, 张伟, 张蕾 (990)

北京、新乡夏季大气颗粒物中重金属的粒径分布及人体健康风险评价 张鑫, 赵小曼, 孟雪洁, 王小颖, 杨帅, 许骁鹏, 王书亭, 谷超, 王梦蕾, 任浩, 张子洋, 闫广轩, 曹治国, 王跃思 (997)

山西省武乡县城大气 PM_{2.5} 痕量重金属的生态和健康风险分析 郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 周欢, 彭妍, 翟帅莹, 李金磊, 陈雨杉 (1004)

隧道中机动车排放颗粒物及无机元素特征 李凤华, 张衍杰, 张静, 袁远, 吴琳, 毛洪钧 (1014)

河南省 2013 年大气氨排放清单建立及分布特征 王琛, 尹沙沙, 于世杰, 卫军华, 谷幸珂, 官密秘, 张瑞芹 (1023)

城市道路行道树池裸地扬尘排放特征 李贝贝, 秦建平, 祁丽荣, 杨涛, 曲松, 石爱军, 黄玉虎 (1031)

DOC 和 CDPF 对柴油公交车颗粒物组分影响 楼狄明, 耿小雨, 宋博, 谭丕强, 胡志远, 刘继跃 (1040)

南水北调中线工程总干渠河南段原水中消毒副产物前体物变化规律 黄飘逸, 徐斌, 郭东良 (1046)

广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险 樊静静, 王赛, 唐金鹏, 戴玉女, 王林, 龙胜兴, 何文祥, 刘帅磊, 王佳希, 杨扬 (1053)

西藏拉萨河流域河水主要离子化学特征及来源 张清华, 孙平安, 何师意, 文化, 刘明隆, 于爽 (1065)

太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程 李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 孙伟 (1076)

海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价 曾维特, 杨永鹏, 张东强, 刘兵, 张航飞, 吴多誉, 王晓林 (1085)

天津农田重金属污染特征分析及降雨沥浸影响 许萌萌, 刘爱凤, 师荣光, 蓝靖, 田永, 赵宗山 (1095)

太湖出入湖河道与湖体水质季节差异分析 查慧铭, 朱梦圆, 朱广伟, 杨周生, 许海, 沈睿杰, 钟春妮 (1102)

春季敏感时期三峡水库典型支流沉积物-水界面氮释放特性 李欣, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 苏青青, 吕林鹏, 王雄, 黄亚男, 吴庆 (1113)

不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素 周睿, 袁旭音, Marip Ja Bawk, 于辉辉, 章琪, 唐豆豆 (1122)

水文气象因素对东南山区水库硅藻异常增殖的影响 孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽 (1129)

深水型水库热分层诱导水质及真菌种群结构垂向演替 商潘路, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 康鹏亮, 王跃, 钊珍芳, 刘彤彤 (1141)

太湖竺山湾春季浮游细菌群落结构及影响因素 薛银刚, 刘菲, 孙萌, 江晓栋, 耿金菊, 滕加泉, 谢文理, 张皓, 陈心一 (1151)

分层型水源水库沉积物需氧量特性 苏露, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 文刚, 李扬, 陈家炜, 王晓江 (1159)

污水氮浓度和 NH₄⁺/NO₃⁻ 比对粉绿狐尾藻去氮能力和植物体氮组分的影响 马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭启玲, 孙学成, 吴金水 (1167)

水体氮营养负荷对苦草净化能力和光合荧光特性的影响 周裔文, 许晓光, 韩睿明, 周晓红, 冯德友, 李致春, 王国祥 (1180)

化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除 菅之舆, 常洋洋, 王立新, 梁金松, 柏耀辉 (1188)

铜铁氧体法处理模拟染料废水 韩志勇, 韩昆, 郝昊天, 于建伟, 石宝友, 庄媛, 孔岩 (1195)

草酸根对 α-FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验 苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 蒋柏泉, 龚烟 (1202)

生物基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性 邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 梁晨, 宋明霞, 许正文, 管益东 (1212)

铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 史良干, 张潇 (1220)

PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能 刘泽瑛, 周少奇, 马福臻 (1233)

二氧化钛对地下水中砷硅的吸附及再生回用 马文静, 阎莉, 张建锋 (1241)

一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制 李文江, 于莉芳, 苗瑞, 马百文 (1248)

中国城镇污水处理厂温室气体排放时空分布特征 闫旭, 邱德志, 郭东丽, 齐星昊, 郑仕侃, 程轲, 孙剑辉, 刘建伟 (1256)

硝化耦合 CANON 的铁锰生物净化工艺启动与运行 李冬, 曹瑞华, 杨航, 王艳菊, 吕赛赛, 张杰 (1264)

纤维载体的生物膜 CANON 反应器的启动特性 顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 黄勇, 尤星怡, 金润, 张文静, 董石语 (1272)

DO/NH₄⁺-N 实现短程硝化过程中生物膜特性 赵青, 卞伟, 李军, 王文啸, 孙艺齐, 梁东博, 张舒燕 (1278)

AUSB 中置曝气对 CANON 颗粒污泥工艺的影响 成朔, 李冬, 张杰, 李帅, 曹瑞华, 吕赛赛 (1286)

有机碳源对启动及运行 CANON 颗粒污泥工艺的影响 李冬, 王艳菊, 吕育锋, 曹瑞华, 李帅, 张杰 (1294)

中试一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化反应器的启动与区域特性 周正, 王凡, 林兴, 董石语, 朱强, 李祥, 黄勇 (1301)

硝化液回流比对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷效能的影响 吕亮, 尤雯, 张敏, 吴鹏, 沈耀良 (1309)

磁性纳米铁对厌氧颗粒污泥特性及其微生物群落的影响 宿程远, 郑鹏, 卢宇翔, 袁秋红, 赵力剑, 廖黎明, 黄智 (1316)

好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分 杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 黄文力 (1325)

环丙沙星对膜生物反应器中微生物群落及抗性基因的影响 戴琦, 刘锐, 梁玉婷, 舒小铭, 徐灿灿, 陈昌军 (1333)

CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析 邢金良, 张岩, 陈昌明, 张博康, 郭威, 马翔山 (1342)

磷对混养反硝化污泥活性和微生物群落结构的影响 王佩琦, 周伟丽, 何圣兵, 黄荣振 (1350)

甲烷厌氧氧化协同硝酸盐还原菌群驯化及其群落特征 薛松, 张梦竹, 李琳, 刘俊新 (1357)

城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律 徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 郎秀璐, 郭明月 (1365)

氧四环素的微生物燃料电池处理及微生物群落 严伟富, 肖勇, 王淑华, 丁蕊, 赵峰 (1379)

近 30 年余干县耕地土壤碳氮比时空变异特征及其影响因素 江叶枫, 钟珊, 李婕, 王澜珂, 郭熙 (1386)

中宁枸杞土壤碳组分分布特征及其空间异质性 王幼奇, 赵云鹏, 白一茹, 张兴 (1396)

滨海滩涂围垦区不同围垦年限土壤酶活性变化及其与理化性质关系 解雪峰, 濮励珊, 王琪琪, 朱明, 王小涵 (1404)

青藏高原中东部表层土壤中多环芳烃的分布特征、来源及生态风险评价 周雯雯, 李军, 胡健, 朱兆洲 (1413)

基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤重金属源解析 卢鑫, 胡文友, 黄标, 李元, 祖艳群, 湛方栋, 邝荣禧 (1421)

铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用 费琦, 阎秀兰, 李永华 (1430)

我国 3 个城市人体血清中新型溴代阻燃剂水平趋势及分布特征 王庆华, 袁浩东, 金军, 李鹏, 马玉龙, 王英 (1438)

《环境科学》征订启事(979) 《环境科学》征稿简则(996) 信息(1022, 1064, 1293)

太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程

李艳利¹, 杨梓睿¹, 尹希杰², 孙伟¹

(1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454000; 2. 国家海洋局第三海洋研究所海洋与海岸地质环境开放实验室, 厦门 361005)

摘要: 2016 年 5 月(枯水期)和 2016 年 8 月(丰水期)分别在太子河下游采集河流表层水样 14 个. 为了识别河流硝酸盐来源及迁移转化过程, 分别采用离子交换法, 叠氮法和 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡法测定水样的 $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值, 测定 $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$. 结果表明: 不同采样期, 硝酸盐主要来自于多种源的混合. 枯水期, 北沙河上游支流硝酸盐来源主要是土壤 N 及生活污水及畜禽粪便, 中下游硝酸盐主要来自于化学肥料和生活污水及畜禽粪便. 南沙河硝酸盐主要来自于生活污水及畜禽粪便. 海城河上游、中游和下游硝酸盐分别来自于土壤 N, 生活污水及畜禽粪便和化学肥料, 生活污水及畜禽粪便. 丰水期, 北沙河硝酸盐来源可能主要是土壤 N、化学肥料和生活废水及畜禽粪便. 南沙河和海城河中下游硝酸盐主要来自于化学肥料及生活废水及畜禽粪便, 海城河上游河流硝酸盐主要来自于土壤 N 和化学肥料. 从枯水期至丰水期, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 均呈现降低的趋势, 而 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值有增加的趋势, 说明丰水期可能发生了氨的挥发和硝酸盐的反硝化过程. 丰水期 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 与 $1/\rho(\text{NO}_3^-)$ 呈轻微的正相关关系, 说明丰水期河流发生了简单的混合过程. 本研究的结果可为平原区域的硝酸盐污染来源的季节差异研究提供参考.

关键词: 硝酸盐; $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$; $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$; 污染源; Cl^-

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)03-1076-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201705248

Identification of Nitrate Sources and the Fate of Nitrate in Downstream Areas: A Case Study in the Taizi River Basin

LI Yan-li¹, YANG Zi-rui¹, YIN Xi-jie², SUN Wei¹

(1. Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Open Laboratory of Ocean & Coast Environmental Geology, Third Institute of Oceanography State Administration, Xiamen 361005, China)

Abstract: A total of 14 samples were collected in May 2016 (dry season) and August 2016 (wet season) in the downstream area of the Taizi River. $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ were determined using the azide method, and $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ was determined using a $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ equilibration technique. To identify NO_3^- sources and transformations in the downstream area of Taizi River Basin, ion chromatography, Nessler's reagent spectrophotometry, the azide method, and $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ equilibration methods were utilized to determine the concentrations of NO_3^- , Cl^- , $\text{NH}_4^+\text{-N}$, and isotopic compositions ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of NO_3^- and the $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ in surface water. The results showed that the NO_3^- was mainly derived from mixed sources. During the dry season, the nitrate in the surface water was derived from soil nitrogen, manure, and sewage in the upper reaches, and mainly derived from synthetic fertilizer, manure, and sewage in the middle and lower reaches of the Beisha River. The nitrate was mainly derived from manure and sewage in the Nansha River. The nitrate was mainly derived from soil nitrogen in the upper reaches, mainly derived from synthetic fertilizer, manure, and sewage in the middle reaches, and mainly derived from manure and sewage in the lower reaches of the Haicheng River. During the wet season, the nitrate sources in surface water were soil nitrogen, synthetic fertilizer, manure, and sewage in the Beisha River; synthetic fertilizer, manure, and sewage in the middle and lower reaches of the Haicheng River and the Nansha River; and soil nitrogen and synthetic fertilizer in the upper reaches of the Haicheng River. NO_3^- and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations decreased with increasing $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ from the dry season to the wet season, indicating that volatilization of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and denitrification of NO_3^- might occur during the wet season. There is a slightly positive relationship between the reciprocal of the concentration of $1/\rho(\text{NO}_3^-)$ and $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ during the wet season, indicating that mixing processes occurred in surface water. The results will provide information on nitrate sources during seasonal variations in the plain areas.

Key words: nitrate; $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$; $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$; pollution source; chloride

硝酸盐是地表水和地下水体中重要的污染物之一^[1]. 由于城市化进程的加快, 密集的人类活动如农业活动中化学肥料的使用、人畜粪便的排放、工业废水及生活污水的排放等, 导致水体中硝酸盐浓度的急剧增加, 引起了广大学者的关注. 若地表水体硝酸盐浓度过高, 会导致水体富营养化^[2]; 饮用

水中的硝酸盐含量超标, 将会对人体健康产生危害, 如蓝婴症、胃癌等^[3]. 因此, 采取行动来控制

收稿日期: 2017-05-25; 修订日期: 2017-08-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41401029, U1704241); 河南省博士后经费项目

作者简介: 李艳利(1979~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为生态水文, E-mail: liyanli@hpu.edu.cn

和降低水体中硝酸盐的浓度是十分重要和紧急的,控制硝酸盐污染的前提,必须准确识别硝酸盐的污染源及其迁移转化过程^[4]。

水体中硝酸盐的污染源有许多,包括农业肥料、大气沉降、动物粪便、生活污水等^[5]。不同来源的硝酸盐具有不同的氮氧同位素范围^[6]。大气沉降中硝酸盐氮同位素($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$)的范围值是 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$,人畜粪便和生活污水中的值在 $4\text{‰} \sim 25\text{‰}$ 之间,复合肥料和土壤有机 N 中的范围分别是 $-5\text{‰} \sim 5\text{‰}$ 和 $0\text{‰} \sim 8\text{‰}$ ^[7,8]。然而,不同来源的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值存在重叠的现象,并且迁移转化过程中同位素的分馏会改变 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ ^[9]。使用单一的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 不能准确识别硝酸盐来源。大气沉降和硝态氮肥中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围分别为 $17\text{‰} \sim 25\text{‰}$ ^[10,11]、 $25\text{‰} \sim 75\text{‰}$ ^[12],显著高于其他来源的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 。硝化过程引起的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$ ^[11]。因此,结合 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 双同位素可以准确判断硝酸盐来源^[13]。目前,国内外学者已广泛应用双同位素方法识别硝酸盐来源^[14~16]。Liu 等^[17]利用硝酸盐的双同位素确定黄河河水中硝酸盐污染源主要是污水和肥料。Panno 等^[18]发现密西西比河硝酸盐污染源是农业化肥和土壤有机 N,并发现不同季节和不同采样点位置对硝酸盐浓度有重要影响。

太子河流域位于中国东北地区,是重要的工业和农业区域,遭受了严重的水污染。作物种植和畜禽养殖主要集中于河岸,引起大量氮进入河流^[19]。太子河流域上游至下游土地利用状况显著不同,上游主要用地类型为林地,超过总面积的 80% 以上,下游主要用地类型为农田和建设用地,占总面积的 50% 以上。因此,太子河流域上游至下游的水化学特征显著不同。太子河下游人口密度高,位于平原地区,河流两岸均为作物,土地开发利用率高,城镇化明显。硝酸盐作为无机氮的主要形态,联合无机氮及同位素特征($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$)识别太子河流域下游河流硝酸盐来源及迁移过程尤为重要。本研究目的包括:①确定无机氮及同位素组成的时空差异;②探索典型太子河下游地区河流硝酸盐来源及迁移过程,以期太子河下游区域河流硝酸盐污染源研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

太子河是辽河流域的主要支流,位于辽宁省的

东部($122.92 \sim 124.92^\circ\text{N}$, $40.48 \sim 41.64^\circ\text{E}$),主要流经本溪、辽阳、鞍山等市,干流全长 413 km,流域面积 $1.39 \times 10^4 \text{ km}^2$ ^[20]。流域属温带半湿润、半干旱季风气候,夏季高温多雨,冬季寒冷干燥,多年平均气温 $5 \sim 10^\circ\text{C}$ ^[21],降水较为丰富,多集中在 6~8 月,年均降水量为 701 mm。太子河观音阁水库以上为上游,属于森林多水区;观音阁水库至参窝水库为中游,属于低山丘陵区;参窝水库以下为下游,属于平原区^[22]。下游区域包括北沙河、南沙河、海城河、柳壕河、杨柳河、五道河等。由于下游地区工农业生产的发展,大量废水排放到河流水体中,河流水质恶化。北沙河河道全长 117 km,流域面积 $1.53 \times 10^3 \text{ km}^2$,降雨量充沛,下游流经辽阳市;南沙河河道全长 67 km,流域面积 $4.58 \times 10^2 \text{ km}^2$,降雨量充沛,下游流经鞍山市。海城河河道全长 90.8 km,流域面积 $1.31 \times 10^3 \text{ km}^2$,降雨量充沛,下游流经海城市。

1.2 样品采集和分析方法

2016 年 5 月末(枯水期)和 2016 年 8 月末(丰水期)在北沙河、南沙河、海城河采集表层水样 14 个,现场通过 GPS 对采样点位置进行记录(图 1)。5 月采集 10 个水样(1~10 号),8 月采集 9 个水样,其中有 5 个水样(4~6、8、10 号)与 5 月位置不同。

使用便携式水质分析仪(D2B-718,中国)现场测定水体的 pH、电导率(EC)、溶解性固体总量(TDS)。每个采样点用聚乙烯储水袋采集 5 L 水样,在 12 h 内用直径 50 mm 孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜过滤水样,过滤后的水样冷藏(4°C)保存于 1.5 L 聚乙烯采样瓶中并编号,直到实验分析。 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)$ 用离子色谱法测试(ICS-1000), $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 使用纳氏试剂分光光度法(HJ535-2009)测定。

$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的测定:每个水样取 40 mL 于 60 mL 顶空瓶,分别加入 0.8 mL $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 和 0.8 mL $250 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液,然后将卷成内径 1.5 cm 的锌卷($3 \times 5 \text{ cm}$)加入顶空瓶反应,放置于振荡器($220 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)中振荡 15 min,将样品中 NO_3^- 完全转化为 NO_2^- 。取出锌卷后,用针筒抽取 2 mL $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3 -乙酸缓冲液于密闭顶空瓶中,摇匀,然后放置于振荡器($220 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)中振荡 30 min,使 NO_2^- 转化为 N_2O 。用针筒抽取 1 mL $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液加入顶空瓶中终止反应。用同位素质谱仪(Thermo MAT 253)测定顶空瓶气体样品中的 N_2O 氮氧同位素值。

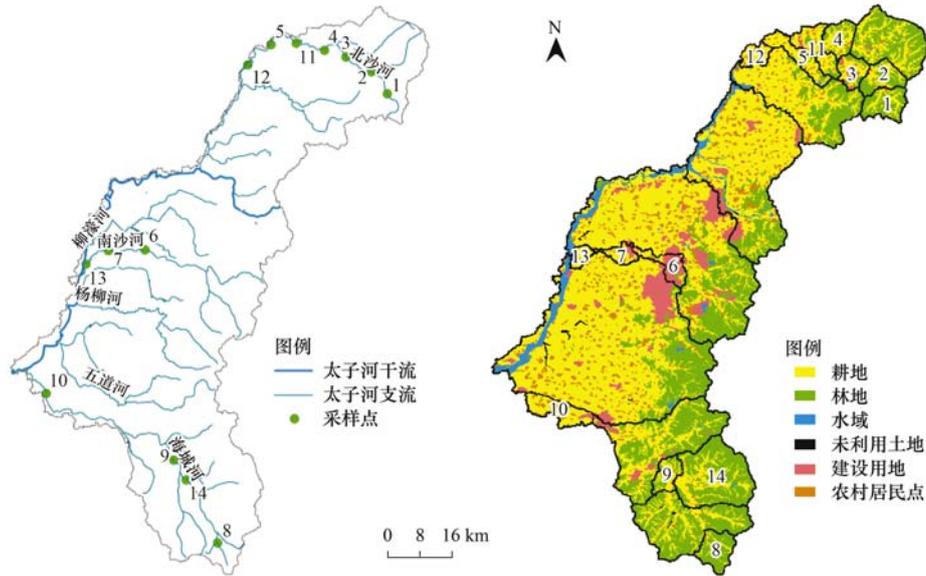


图1 研究区域采样点布设及土地利用状况

Fig. 1 Sampling sites and land use type in the study areas

$\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ 的测定:每个水样取0.2 mL于反应瓶中,在恒温样品盘上密闭吹入0.3%的 $\text{CO}_2 + \text{He}$ 混合气,时间为5 min,带走瓶中空气.水样平衡18

h,使其达到同位素交换平衡.使用同位素质谱仪测定平衡之后的 CO_2 同位素比值.表1为研究区域测试数据.

表1 河水采样点水质特征

Table 1 Water quality characteristics of the river sampling points

时期	编号	位置	Cl^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NO_3^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ / ‰	$\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ / ‰	$\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ / ‰
枯水期	1	北沙河上游	25.05	31.52	0.35	4.6	11.3	-8.8
	2	北沙河上游	29.37	27.18	2.83	3.6	10.6	-8.8
	3	北沙河中游	29.98	34.70	1.00	3.7	11.5	-8.4
	4	北沙河中游	27.44	30.24	4.61	3.9	10.7	-8.3
	5	北沙河下游	29.00	31.03	1.08	4.9	11.0	-8.2
	6	南沙河中游	114.94	19.48	5.36	1.3	5.0	-8.2
	7	南沙河下游	110.99	19.09	2.54	4.5	7.6	-7.7
	8	海城河上游	13.07	24.92	0.27	2.9	6.6	-9.1
	9	海城河中游	19.23	26.05	0.62	4.0	8.5	-8.9
	10	海城河下游	24.54	22.26	0.85	3.1	7.8	-8.5
丰水期	4	北沙河中游	18.81	13.04	0.02	4.4	8.3	-8.1
	11	北沙河中游	18.34	11.23	0.05	1.9	5.4	-8.1
	5	北沙河下游	3.85	2.02	0.06	5.5	8.2	-8.0
	12	北沙河下游	12.26	0.09	1.14	5.3	5.9	-8.0
	6	南沙河中游	31.84	13.98	0.44	3.8	7.0	-9.0
	13	南沙河下游	32.03	11.58	1.11	4.4	7.0	-8.9
	8	海城河上游	2.48	11.51	0.02	5.3	7.4	-9.1
	14	海城河中游	1.35	4.01	0.13	5.9	7.8	-8.9
	10	海城河下游	5.21	0.67	0.04	3.9	5.7	-7.5

样品同位素分析在国家海洋局第三研究所进行, $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 值使用国际参考USGS35和IAEA-NO-3校准, $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 的测试精度分别为0.3‰和0.5‰。 $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ 值测试精度为0.3‰。

常以相对于大气氮(N_2)的千分偏差来表示含氮物质的N同位素组成:

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

式中, $(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{样品}}$ 和 $(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{氮气}}$ 分别表示样品

和空气标样中氮的同位素比率.

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 表示稳定同位素组成, $\delta^{18}\text{O}$ 的取值 V-SMOW 作标准物以‰形式给出, 计算方法如氮同位素.

1.3 土地利用数据获取

本研究中的土地利用数据来源于 2010 年 9 月的 Landsat5 TM 影像为数据源. 土地利用类型划分为耕地、林地、水域、建设用地、农村居民点以及未利用土地. 在 ArcGIS 软件中, 基于 DEM 和水系分布图, 以采样点为出口划分了 14 个子流域, 将流域土地利用数据与子流域边界叠加分析, 获取各个子流域土地利用数据(图 1).

2 结果与分析

2.1 子流域土地利用分析

14 个子流域的用地类型主要为耕地和林地(图 2). 耕地所占比例范围为 15.01% (子流域 8) ~ 80.96% (子流域 10), 林地所占比例范围为 1.92% (子流域 13) ~ 83.80% (子流域 8), 城镇用地面积比例范围为 0.03% (子流域 14) ~ 64.12% (子流域 6), 农村居民点比例范围为 1.19% (子流域 8) ~ 14.21% (子流域 10).

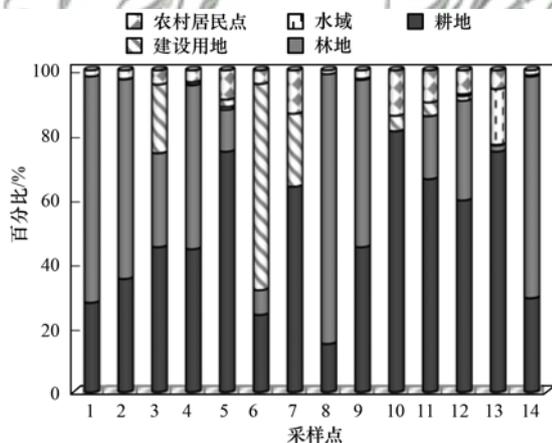


图 2 太子河下游地区 14 个子流域土地利用组成

Fig. 2 Composition of land use types in the 14 different subwatersheds in downstream area of the Taizi River Basin, China

2.2 主要离子的时空变化

由表 1 可知, 枯水期, $\rho(\text{Cl}^-)$ 范围为 13.07 ~ 114.94 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 42.36 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. $\rho(\text{NO}_3^-)$ 范围为 19.09 ~ 34.70 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 26.65 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 范围 0.27 ~ 5.36 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 1.95 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 丰水期, $\rho(\text{Cl}^-)$ 范围为 1.35 ~ 32.03 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 14.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. $\rho(\text{NO}_3^-)$ 范围为 0.09 ~ 13.99 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为

7.57 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 范围 0.02 ~ 1.14 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 0.34 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

不同采样期, NO_3^- 是无机氮的主要形态. 从整体来看, 枯水期 $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 比丰水期高(图 3), 由 Man-Whitney 检验可知, 两个采样期水体离子浓度有显著差异($P < 0.05$). 可能因为 8 月降雨量大, 对水体中的离子浓度有稀释作用. 4 月的施肥也可能使 5 月的水体样品离子浓度增加.

从空间上看, 枯水期北沙河和南沙河 $\rho(\text{Cl}^-)$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 最高(表 1), 表明两条河流人类活动影响最显著. 南沙河从上游至下游 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 降低, 而 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 增加, 说明河流中可能存在着氮的厌氧氧化和反硝化作用. 海城河 $\rho(\text{Cl}^-)$ 从上游至下游逐渐升高, 是因为海城河上中游采样点(8 和 9 号)位于太子河丘陵区域, 林地面积比例较高(83.80% 和 51.96%), 而建设用地和农村居民点面积比例较低(0, 0.36% 和 1.19%, 2.67%), 而下游采样点(10 号)位于平原区, 建设用地和农村居民点面积比例明显增加(4.84% 和 14.21%), 人类活动对 $\rho(\text{Cl}^-)$ 变化影响显著. 丰水期北沙河和海城河 $\rho(\text{Cl}^-)$ 从上游至下游先降低后升高, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 从上游至下游呈现降低的趋势. 这两个参数变化趋势不一致, 说明二者来源可能不同. 海城河中游点位于子流域(14 号)建设用地(0.03%)和农村居民点面积比例(1.56%)最低, 可能是 $\rho(\text{Cl}^-)$ 降低的原因. 北沙河和海城河下游采样点(10 和 12 号)建设用地与农村居民点比例较高(图 2), 废水的排入可能导致下游地区 $\rho(\text{Cl}^-)$ 升高. 南沙河从中游至下游 $\rho(\text{Cl}^-)$ 轻微升高, $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 增加, 说明南沙河从中游至下游人类活动影响强度增加. 从中游至下游 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 降低说明存在生物化学过程发生.

2.3 NO_3^- 同位素的时空变化

枯水期, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围为 1.3‰ ~ 4.9‰, 平均值为 3.6‰, 最高点出现在北沙河下游(5 号), 最低点出现在南沙河上游(6 号). $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围为 5.0‰ ~ 11.5‰, 平均值为 9.1‰, 最高点出现在北沙河中游(3 号), 最低点出现在南沙河上游(6 号). 丰水期, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围为 1.9‰ ~ 5.9‰, 平均值为 4.5‰, 最高点出现在海城河中游(14 号), 最低点出现在北沙河中游(11 号). $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围为 5.4‰ ~ 8.3‰, 平均值为 7.0‰, 最高点出现在

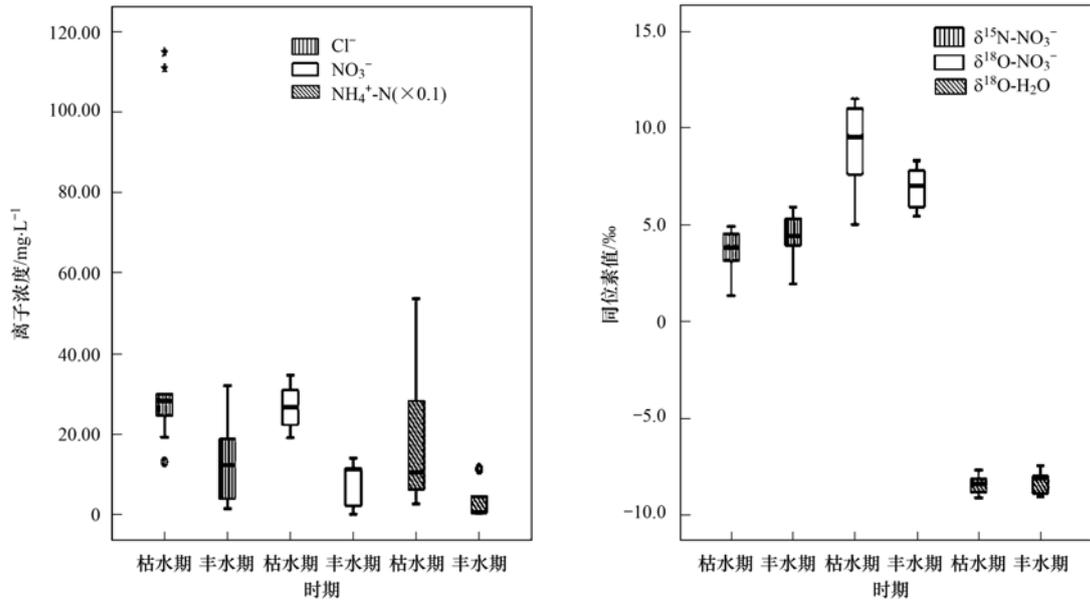


图3 河流离子和同位素不同时期对比

Fig. 3 Comparison of ions and isotopes in different periods

北沙河中游(4号),最低点出现在北沙河中游(11号).从空间上看,南沙河的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 低于其他两条河流,北沙河的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 高于其他两条河流(表1).从时间上看, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 在不同采样期无显著性差异($P > 0.05$),枯水期 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值显著高于丰水期($P < 0.05$).

3 讨论

3.1 不同采样期硝酸盐污染源分析

Cl^- 广泛存在自然环境中,尤其在粪便和生活污水中发现高 $\rho(\text{Cl}^-)$,但化学肥料中并没有发现此现象^[23]. $\rho(\text{Cl}^-)$ 不受物理、化学、生物因素变化的影响,仅能通过混合过程改变其浓度^[24,25],因此,大量研究采用 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 来判断 NO_3^- 来源^[8,26-28]. $\rho(\text{Cl}^-)$ 高而 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值低的水体, NO_3^- 来源主要是粪便和生活污水. $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值高而 $\rho(\text{Cl}^-)$ 低的水体, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 浓度主要受农业活动的影响. $\rho(\text{Cl}^-)$ 和 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值均低的水体表示 NO_3^- 来源是土壤 N. $\rho(\text{Cl}^-)$ 没有明显改变,而 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值发生明显变化说明水体可能发生了生物的反硝化过程.当 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 值无明显变化,而 $\rho(\text{Cl}^-)$ 发生改变,表明河水可能发生了混合过程^[29].

由图4可知,本研究中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值的范围是5.0‰~11.5‰,表明研究区域内河流 NO_3^- 不是直接来自大气沉降和硝态氮肥.研究区域不同采样期 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值分布相对集中,主要落在化

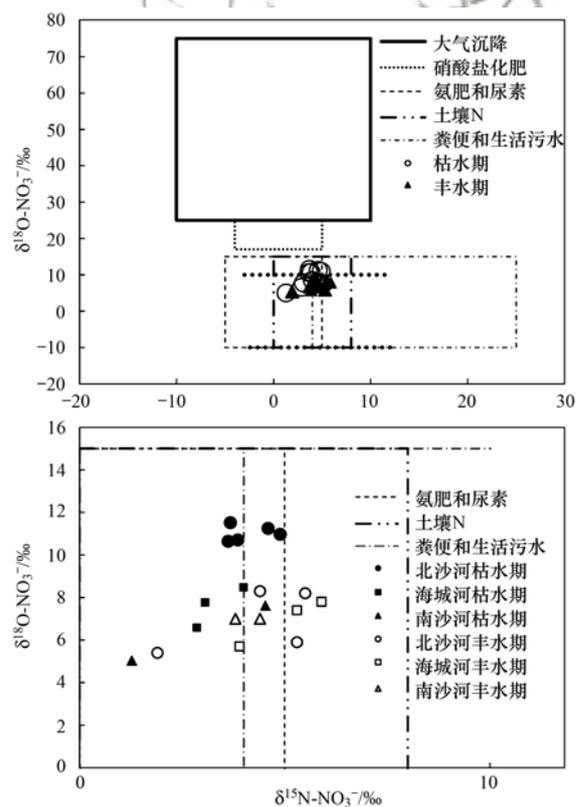


图4 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 不同污染源的范围

Fig. 4 Range maps of different sources of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$

学肥料、土壤 N 和粪便及生活污水等来源重叠的范围内,说明太子河流域下游区域的河流硝酸盐来自多种源的混合.

由图5可知,枯水期,北沙河有中等大小 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ (0.53 ~ 0.72) 与 Cl^- 摩尔浓度

($0.77 \sim 0.83 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 说明硝酸盐来自于多种源的混合, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值范围是 $3.6\text{‰} \sim 4.9\text{‰}$, 主要落在土壤 N、化学肥料及废水排放范围内. 点位 1 位于北沙河上游支流, 该子流域林地面积比例最高, $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 值最高 (0.72), $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值也较高 (4.6‰), 说明该点位硝酸盐可能主要来自于土壤 N 及废水的排放. 点位 2~4 位于北沙河中游, 这些子流域耕地比例增加, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值降低, 说明这个区域河流硝酸盐可能主要来自于化学肥料及废水的排放, 在氮从土壤迁移至河流过程中可能发生了生物化学过程使 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 降低. 点位 5 位于北沙河下游, 该子流域耕地和农村居民点面积比例增加显著, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值也较高 (4.9‰), 说明该点位硝酸盐可能主要来自于化学肥料和废水. 南沙河在枯水期有最高的 Cl^- 摩尔浓度 ($> 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 小于 0.1 , 说明硝酸盐主要来自于粪便和废水的排放. 南沙河中游点位 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较低 (1.3‰), 说明可能发生了生物化学过程使 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值降低. 海城河有中等大小的 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ ($0.52 \sim 1.09$) 和 Cl^- 摩尔浓度 ($0.37 \sim 0.52 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 说明其硝酸盐来源主要是多种源的混合. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值范围是 $2.9\text{‰} \sim 4.0\text{‰}$, 主要落在土壤 N、化学肥料范围内. 海城河上游点位 (8) 位于丘陵区域, 林地面积比例较高 (83.8%), $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 最低 (2.9‰), 说明该点位硝酸盐主要来源是土壤 N. 海城河中游点位 (9) 耕地 (51.96%) 和农村居民点 (2.67%) 面积比例较高, $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较高, 说明该点位硝酸盐可能主要来自于废水排放和化学肥料. 海城河下游点位 (10) 位于平原区, 城镇建设用地面积比例最高 (4.84%), $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 较低, 说明该点位硝酸盐主要来自于废水的排放. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较低 (3.1‰), 说明氮在迁移过程中可能发生了生物化学过程.

丰水期, 北沙河具有较低的 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 值 ($0.0 \sim 0.4$), 说明其硝酸盐来源可能是生活废水及畜禽粪便和土壤 N. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值范围是 $1.9\text{‰} \sim 5.5\text{‰}$, 主要落在土壤 N、化学肥料及废水排放范围内, 对应采样点子流域中, 耕地 ($44.40\% \sim 74.78\%$)、林地 ($12.87\% \sim 50.93\%$) 及农村居民点 ($3.69\% \sim 10.04\%$) 面积比例较高 (图 2), 说明丰水期北沙河硝酸盐来源可能主要是土壤 N、化学肥料和生活废水及畜禽粪便. 南沙河在丰水期有较低

的 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ ($0.21 \sim 0.25$), 表明南沙河硝酸盐来自于农业活动和废水的排放. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值范围是 $3.8\text{‰} \sim 4.4\text{‰}$, 主要落在土壤 N、化学肥料和粪便及生活污水范围内. 南沙河采样点 (6, 13) 子流域城镇建设用地 ($0 \sim 64.12\%$)、农村居民点 ($4.25\% \sim 5.87\%$) 和耕地 ($23.88\% \sim 74.78\%$) 面积比例较高, $\rho(\text{Cl}^-)$ 较高 ($31.84 \sim 32.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 说明其硝酸盐可能主要来自于化学肥料及生活废水及畜禽粪便. 海城河中上游河流有最高的 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 值 ($1.70 \sim 2.66$), Cl^- 摩尔浓度极低 ($0.03 \sim 0.07 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 中上游河流位于丘陵区域, 林地 ($68.93\% \sim 83.80\%$) 和耕地 ($15.01\% \sim 29.09\%$) 面积比例较高, 说明河流硝酸盐主要来自于土壤 N 和化学肥料. 而 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较高 ($5.3\text{‰} \sim 5.9\text{‰}$), 说明氮在从土壤迁移至河流过程中发生了同位素分馏. 海城河下游采样点有低的 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 值 (0.07), 该点位位于平原区域, 子流域耕地 (80.96%)、农村居民点 (14.21%) 和城镇建设用地 (4.84%) 面积比例较高, 说明其硝酸盐来源可能是化学肥料和生活污水及畜禽粪便.

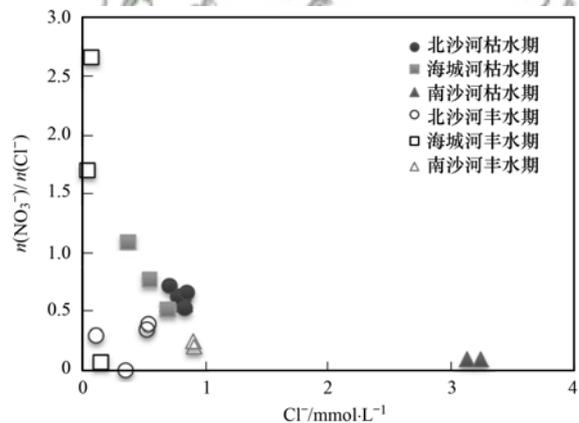


图 5 采样点 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 的摩尔浓度比和 Cl^- 摩尔浓度关系

Fig. 5 Relationship between Cl^- concentration and $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ at the sampling sites

3.2 不同采样期硝酸盐的迁移转化过程

硝酸盐同位素特征不仅受其来源影响, 生物化学过程如矿化、挥发、硝化和反硝化过程也会引起其发生变化. 这些生物化学过程通常会引起剩余物中 $\delta^{15}\text{N}$ 的富集, 而生成的新物质中 $\delta^{15}\text{N}$ 减少, 除非反应完成^[28]. 挥发和硝化过程会引起剩余 NH_4^+ 中 $\delta^{15}\text{N}$ 的富集, 继而引起生成物 NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}$ 的富集^[30]. 然而, 这些过程依赖于环境因素如温度和 pH. 采样期正值夏初和夏末, 温度高, 且 pH 呈弱

碱性,有利于挥发过程发生.

硝化是指微生物先将水体中的 NH_4^+ 转化为 NO_2^- , 再将 NO_2^- 转化为 NO_3^- 的过程. 在没有动力分馏的情况下, 硝化作用产生的 NO_3^- , 其中一个氧原子来自水中溶解的 O_2 , 另外两个氧原子来自水^[31]. 即:

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

研究区域 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 值范围在 $-9.1\text{‰} \sim -7.5\text{‰}$ (表 1), 大气中 $\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ 的理论值为 23.5‰ , 根据公式(1), 若发生硝化作用, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的理论值在 $1.83\text{‰} \sim 2.83\text{‰}$, 实际测得研究区域 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值范围是 $5.0\text{‰} \sim 11.5\text{‰}$, 高于发生硝化过程的理论值.

造成此结果的原因可能是研究区域中土壤水蒸发造成高 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 值或者细菌呼吸作用所引起的高 $\delta^{18}\text{O}$ 值造成的^[7].

反硝化作用是微生物在厌氧环境下, 将 NO_3^- 转化为 N_2O 和 N_2 的过程. 反硝化过程中, 会优先利用轻同位素, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 会在剩余的硝酸盐中富集, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值会随着 NO_3^- 浓度降低而增加. 随着硝酸盐浓度降低, 反硝化作用也将减缓^[29]. 枯水期至丰水期, 北沙河、海城河和南沙河的硝酸盐浓度均呈现降低的趋势, 而 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值呈现增加的趋势, 说明太子河下游区域可能发生了反硝化过程(图 6).

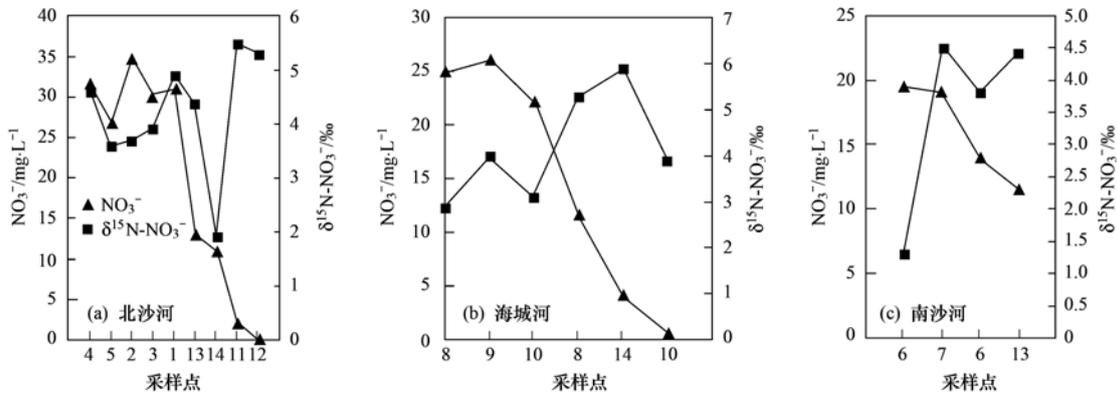


图 6 NO_3^- 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 在两个时期的变化趋势
Fig. 6 Trends in NO_3^- and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ over the two periods

河流中硝酸盐包括多种污染来源, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $1/\rho(\text{NO}_3^-)$ 呈正相关关系时, 该河流可能存在混合过程^[7,9]. 由图 7 可知, 丰水期 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $1/\rho(\text{NO}_3^-)$ 呈轻微的正相关关系, 说明丰水期河流发生了简单的混合过程.

4 结论

(1) $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 在不同采样期呈显著差异, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 无显著时间差异. 从空间上看, 枯水期北沙河和南沙河的 $\rho(\text{Cl}^-)$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 最高, 南沙河从上游至下游 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 降低. 海城河的 $\rho(\text{Cl}^-)$ 从上游至下游逐渐升高. 丰水期北沙河和海城河 $\rho(\text{Cl}^-)$ 从上游至下游先降低后升高, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 从上游至下游呈现降低的趋势. 南沙河从中游至下游 $\rho(\text{Cl}^-)$ 轻微升高, $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 增加. 北沙河的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 高于其他两条河流.

(2) 联合 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 与 Cl^- 摩尔浓度关系和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, 发现不同采样期, 河流硝酸盐主要来自于多种源. 枯水期, 北沙河上游支流硝酸盐可能主要来自于土壤 N 及废水的排放. 北沙河干流硝酸盐可能主要来自于化学肥料及废水的排放. 南沙河硝酸盐主要来自于粪便和废水的排

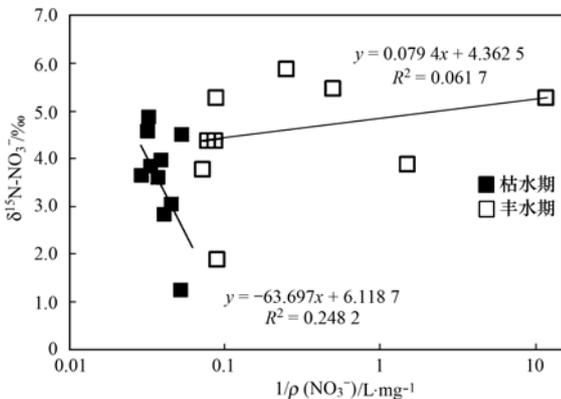


图 7 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $1/\rho(\text{NO}_3^-)$ 在不同时期相关性关系
Fig. 7 Relationships between $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $1/\rho(\text{NO}_3^-)$ at different stages

放. 海城河上游硝酸盐主要来源是土壤 N, 中游硝酸盐可能主要来自于废水排放和化学肥料, 下游硝酸盐主要来自于废水的排放. 丰水期, 北沙河硝酸盐来源可能主要是土壤 N、化学肥料和生活废水及畜禽粪便. 南沙河和海城河硝酸盐可能主要来自于化学肥料及生活废水及畜禽粪便.

(3) 从枯水期至丰水期, 研究区域 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 有显著的降低, 说明研究区域中的 N 在从土壤系统迁移至河流系统中发生了挥发和反硝化过程. 不同采样期, 河流内没有明显的硝化过程发生. 丰水期河流中发生了简单的混合过程.

参考文献:

- [1] Kendall C. Tracing nitrogen sources and cycles in catchments [A]. In: Kendall C, McDonnell J J (Eds.). *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1998. 519-576.
- [2] Liu Y, Wang Z, Guo H C, et al. Modelling the effect of weather conditions on cyanobacterial bloom outbreaks in Lake Dianchi: a rough decision-adjusted logistic regression model [J]. *Environmental Modeling & Assessment*, 2013, **18** (2): 199-207.
- [3] Fewtrell L. Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2004, **112** (14): 1371-1374.
- [4] 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.
- [5] 陈建耀, 王亚, 张洪波, 等. 地下水硝酸盐污染研究综述 [J]. *地理科学进展*, 2006, **25** (1): 34-44.
- Chen J Y, Wang Y, Zhang H B, et al. Overview on the studies of nitrate pollution in groundwater [J]. *Progress in Geography*, 2006, **25** (1): 34-44.
- [6] 张东, 杨伟, 赵建立, 等. 氮同位素控制下黄河及其主要支流硝酸盐来源分析 [J]. *生态与农村环境学报*, 2012, **28** (6): 622-627.
- Zhang D, Yang W, Zhao J L, et al. Tracing nitrate sources of the Yellow River and its tributaries with nitrogen isotope [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, **28** (6): 622-627.
- [7] 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.
- [8] Wang W J, Song X F, Ma Y. Identification of nitrate source using isotopic and geochemical data in the lower reaches of the Yellow River irrigation district (China) [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**: 936.
- [9] 何军, 谭婷, 祁志冲, 等. 利用 ^{15}N 和 ^{18}O 识别地下水硝酸盐污染源——以博茨瓦纳东南部拉莫茨瓦为例 [J]. *华南地质与矿产*, 2015, **31** (4): 421-427.
- He J, Tan T, Qi Z C, et al. Study on contamination sources of the nitrate in groundwater by nitrogen and oxygen isotopes in Ramotswa, Botswana [J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2015, **31** (4): 421-427.
- [10] Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems [A]. In: Michener R, Lajtha K (Eds.). *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science* (2nd ed.) [M]. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2007. 375-449.
- [11] Amberger A, Schmidt H L. Natürliche isotopengehalte von nitrat als indikatoren für dessen herkunft [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, **51** (10): 2699-2705.
- [12] 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.
- [13] 赵庆良, 马慧雅, 任玉芬, 等. 利用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 示踪北京城区河流硝酸盐来源 [J]. *环境科学*, 2016, **37** (5): 1692-1698.
- Zhao Q L, Ma H Y, Ren Y F, et al. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ tracing of nitrate sources in Beijing urban rivers [J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (5): 1692-1698.
- [14] 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.
- [15] Lee K S, Bong Y S, Lee D, et al. Tracing the sources of nitrate in the Han River watershed in Korea, using $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **395** (2-3): 117-124.
- [16] Vrzel J, Vuković-Gačić B, Kolarević S, et al. Determination of the sources of nitrate and the microbiological sources of pollution in the Sava River Basin [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **573**: 1460-1471.
- [17] Liu T, Wang F, Michalski G, et al. Using ^{15}N , ^{17}O , and ^{18}O to determine nitrate sources in the Yellow River, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47** (23): 13412-13421.
- [18] Panno S V, Hackley K C, Kelly W R, et al. Isotopic evidence of nitrate sources and denitrification in the Mississippi River, Illinois [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, **35** (2): 495-504.
- [19] Bu H M, Meng W, Zhang Y. Spatial and seasonal characteristics of river water chemistry in the Taizi River in Northeast China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, **186** (6): 3619-3632.
- [20] 李艳利, 徐宗学, 刘星才. 浑太河流域氮磷空间异质性及其对土地利用结构的响应 [J]. *环境科学研究*, 2012, **25** (7): 770-777.
- Li Y L, Xu Z X, Liu X C. Spatial variability analysis of water nitrogen and phosphorus and their response to land-use structures in the Huntai River Basin [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, **25** (7): 770-777.
- [21] 罗倩, 任理, 彭文启, 等. 辽宁太子河流域非点源氮磷负荷模拟分析 [J]. *中国环境科学*, 2014, **34** (1): 178-186.
- Luo Q, Ren L, Peng W Q, et al. Simulation study and analysis of non-point source nitrogen and phosphorus load in the Taizihe Watershed in Liaoning Province [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34** (1): 178-186.
- [22] 张亚丽, 张依章, 张远, 等. 太子河流域地表水和地下水硝酸盐污染特征及来源分析 [J]. *中国生态农业学报*, 2014, **22** (8): 980-986.

- Zhang Y L, Zhang Y Z, Zhang Y, *et al.* Characteristics and potential sources of nitrate pollution in surface water and groundwater systems in Taizihe River Basin[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2014, **22**(8): 980-986.
- [23] Yao L X, Li G L, Tu S H, *et al.* Salinity of animal manure and potential risk of secondary soil salinization through successive manure application [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **383**(1-3): 106-114.
- [24] Liu C Q, Li S L, Lang Y C, *et al.* Using $\delta^{15}\text{N}$ -and $\delta^{18}\text{O}$ -values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, southwest China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(22): 6928-6933.
- [25] Widory D, Petelet-Giraud E, Négrel P, *et al.* Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: a synthesis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(2): 539-548.
- [26] Chen F J, Jia G D, Chen J Y. Nitrate sources and watershed denitrification inferred from nitrate dual isotopes in the Beijiang River, south China[J]. *Biogeochemistry*, 2009, **94**(2): 163-174.
- [27] Xi S, Liu G, Zhou C, *et al.* Assessment of the sources of nitrate in the Chaohu Lake, China, using a nitrogen and oxygen isotopic approach [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **74**(2): 1647-1655.
- [28] 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.
- [29] Chen Z X, Yu L, Liu W G, *et al.* Nitrogen and oxygen isotopic compositions of water-soluble nitrate in Taihu Lake water system, China: implication for nitrate sources and biogeochemical process [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **71**(1): 217-223.
- [30] Sebilo M, Billen G, Mayer B, *et al.* Assessing nitrification and denitrification in the Seine River and Estuary using chemical and isotopic techniques[J]. *Ecosystems*, 2006, **9**(4): 564-577.
- [31] 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.



CONTENTS

Characterization and Variation of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in the Yangtze River Delta Region, China	KANG Hui, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(961)
Important Effect of Secondary Inorganic Salt Extinction on Visibility Impairment in the Northern Suburb of Nanjing	YU Chao, YU Xing-na, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(972)
Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of PM _{2.5} During Summer-Winter in Changzhou City	LIU Jia-shu, GU Yuan, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i>	(980)
Characteristics of Elements in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Road Dust Fall During Spring in Tianjin	WANG Shi-bao, JI Ya-qin, LI Shu-li, <i>et al.</i>	(990)
Particle Size Distribution and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particles from Beijing and Xixiang During Summer	ZHANG Xin, ZHAO Xiao-man, MENG Xue-jie, <i>et al.</i>	(997)
Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province	GUO Zhao-xia, GENG Hong, ZHANG Jin-hong, <i>et al.</i>	(1004)
Characteristics of Particulate and Inorganic Elements of Motor Vehicles Based on a Tunnel Environment	LI Feng-hua, ZHANG Yan-jie, ZHANG Jing, <i>et al.</i>	(1014)
A 2013-based Atmospheric Ammonia Emission Inventory and Its Characteristic of Spatial Distribution in Henan Province	WANG Chen, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i>	(1023)
Emission Characteristics of Wind Erosion Dust from Topsoil of Urban Roadside-Tree Pool	LI Bei-bei, QIN Jian-ping, QI Li-rong, <i>et al.</i>	(1031)
Particulate Component Emission Characteristic from a Diesel Bus with DOC and CDPF	LOU Di-ming, GENG Xiao-yu, SONG Bo, <i>et al.</i>	(1040)
Water Quality in the Henan Intake Area of the South-to-North Water Diversion Project	HUANG Piao-yi, XU Bin, GUO Dong-liang	(1046)
Spatio-Temporal Patterns and Environmental Risk of Endocrine Disrupting Chemicals in the Liuxi River	FAN Jing-jing, WANG Sai, TANG Jin-peng, <i>et al.</i>	(1053)
Fate and Origin of Major Ions in River Water in the Lhasa River Basin, Tibet	ZHANG Qing-hua, SUN Ping-an, HE Shi-yi, <i>et al.</i>	(1065)
Identification of Nitrate Sources and the Fate of Nitrate in Downstream Areas: A Case Study in the Taizi River Basin	LI Yan-li, YANG Zi-rui, YIN Xi-jie, <i>et al.</i>	(1076)
Sources, Distribution of Main Controlling Factors, and Potential Ecological Risk Assessment for Heavy Metals in the Surface Sediment of Hainan Island North Bay, South China	ZENG Wei-te, YANG Yong-peng, ZHANG Dong-qiang, <i>et al.</i>	(1085)
Characteristics of Heavy Metals Pollution of Farmland and the Leaching Effect of Rainfall in Tianjin	XU Meng-meng, LIU Ai-feng, SHI Rong-guang, <i>et al.</i>	(1095)
Seasonal Difference in Water Quality Between Lake and Inflow/Outflow Rivers of Lake Taihu, China	ZHA Hui-ming, ZHU Meng-yuan, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i>	(1102)
Characteristics of Nitrogen Release at the Sediment-Water Interface in the Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir During the Sensitive Period in Spring	LI Xin, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i>	(1113)
Spatial Distributions of Transferable Nitrogen Forms and Influencing Factors in Sediments from Inflow Rivers in Different Lake Basins	ZHOU Rui, YUAN Xu-yin, Marip Ja Bawk, <i>et al.</i>	(1122)
Effects of Hydrological and Meteorological Conditions on Diatom Proliferation in Reservoirs	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i>	(1129)
Vertical Distribution of Fungal Community Composition and Water Quality During the Deep Reservoir Thermal Stratification	SHANG Pan-lu, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(1141)
Community Structure and Influencing Factors of Bacterioplankton in Spring in Zhushan Bay, Lake Taihu	XUE Yin-gang, LIU Fei, SUN Meng, <i>et al.</i>	(1151)
Characteristics of Sediment Oxygen Demand in a Drinking Water Reservoir	SU Lu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1159)
Effects of Wastewater Nitrogen Concentrations and NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Ability and the Nitrogen Component of <i>Myriophyllum aquaticum</i> (Vell.) Verde	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i>	(1167)
Effect of Nutrient Loadings on the Regulation of Water Nitrogen and Phosphorus by <i>Vallisneria spiralis</i> and Its Photosynthetic Fluorescence Characteristics	ZHOU Yi-wen, XU Xiao-guang, HAN Rui-ming, <i>et al.</i>	(1180)
Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation	JIAN Zhi-yu, CHANG Yang-yang, WANG Li-xin, <i>et al.</i>	(1188)
Treating Simulated Dye Wastewater by an <i>In Situ</i> Copper Ferrite Process	HAN Zhi-yong, HAN Kun, HAO Hao-tian, <i>et al.</i>	(1195)
Experiment to Enhance Catalytic Activity of α -FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate	MIAO Xiao-zeng, DAI Hui-wang, CHEN Jian-xin, <i>et al.</i>	(1202)
Fabrication of a Biomass-Based Hydrous Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal	QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, <i>et al.</i>	(1212)
Characteristic of Nitrate Adsorption in Aqueous Solution by Iron and Manganese Oxide/Biochar Composites	ZHENG Xiao-qing, WEI An-lei, ZHANG Yi-xuan, <i>et al.</i>	(1220)
Preparation of PAAm/HACC Semi-Interpenetrate Network Hydrogel and Its Adsorption Properties for Humic Acid from Aqueous Solution	LIU Ze-jun, ZHOU Shao-qi, MA Fu-zhen	(1233)
Groundwater Arsenic and Silicate Adsorption on TiO ₂ and the Regeneration of TiO ₂	MA Wen-jing, YAN Li, ZHANG Jian-feng	(1241)
Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Flocc-ultrafiltration Process	LI Wen-jiang, YU Li-fang, MIAO Rui, <i>et al.</i>	(1248)
Emission Inventory of Greenhouse Gas from Urban Wastewater Treatment Plants and Its Temporal and Spatial Distribution in China	YAN Xu, QIU De-zhi, GUO Dong-li, <i>et al.</i>	(1256)
Start-up and Operation of Biofilter Coupled Nitrification and CANON for the Removal of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i>	(1264)
Analysis of CANON Process Start-up with Fiber Carrier	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i>	(1272)
Characteristics of Biofilm During the Transition Process of Complete Nitrification and Partial Nitrification	ZHAO Qing, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i>	(1278)
Effect of Intermediate-Setting Aeration on the CANON Granular Sludge Process in the AUSB Reactor	CHENG Shuo, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1286)
Effect of Organic Carbon Source on Start-up and Operation of the CANON Granular Sludge Process	LI Dong, WANG Yan-ju, LU Yu-feng, <i>et al.</i>	(1294)
Start-Up and Regional Characteristics of a Pilot-scale Integrated PN-ANAMMOX Reactor	ZHOU Zheng, WANG Fan, LIN Xing, <i>et al.</i>	(1301)
Effect of NO _x ⁻ -N Recycling Ratio on Denitrifying Phosphorus Removal Efficiency in the ABR-MBR Combined Process	LÜ Liang, YOU Wen, ZHANG Min, <i>et al.</i>	(1309)
Effects of Magnetic Fe ₃ O ₄ Nanoparticles on the Characteristics of Anaerobic Granular Sludge and Its Interior Microbial Community	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, LU Yu-xiang, <i>et al.</i>	(1316)
Characterization Composition of Soluble Microbial Products in an Aerobic Granular Sludge System	YANG Dan, LIU Dong-fang, DU Li-qiong, <i>et al.</i>	(1325)
Influence of Ciprofloxacin on the Microbial Community and Antibiotics Resistance Genes in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, LIANG Yu-ting, <i>et al.</i>	(1333)
Analysis of Low C/N Wastewater Treatment and Structure by the CEM-UF Combined Membrane-Nitrification/Denitrification System	XING Jin-liang, ZHANG Yan, CHEN Chang-ming, <i>et al.</i>	(1342)
Effects of Phosphorus on the Activity and Bacterial Community in Mixotrophic Denitrification Sludge	WANG Pei-qi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing, <i>et al.</i>	(1350)
Acclimatization and Community Structure Analysis of the Microbial Consortium in Nitrate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XUE Song, ZHANG Meng-zhu, LI Lin, <i>et al.</i>	(1357)
Diffusion of Microorganism and Main Pathogenic Bacteria During Municipal Treated Wastewater Discharged into Sea	XU Ai-ling, NIU Cheng-jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i>	(1365)
Oxytetracycline Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells and the Analysis of Microbial Communities	YAN Wei-fu, XIAO Yong, WANG Shu-hua, <i>et al.</i>	(1379)
Spatial and Temporal Variability of Soil C-to-N Ratio of Yugan County and Its Influencing Factors in the Past 30 Years	JIANG Ye-feng, ZHONG Shan, LI Jie, <i>et al.</i>	(1386)
Spatial Heterogeneity of Soil Carbon and its Fractions in the Wolfberry Field of Zhongning County	WANG You-qi, ZHAO Yun-peng, BAI Yi-ru, <i>et al.</i>	(1396)
Response of Soil Enzyme Activities and Their Relationships with Physicochemical Properties to Different Aged Coastal Reclamation Areas, Eastern China	XIE Xue-feng, PU Li-jie, WANG Qi-qi, <i>et al.</i>	(1404)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Central and Eastern Areas of the Qinghai-Tibetan Plateau	ZHOU Wen-wen, LI Jun, HU Jian, <i>et al.</i>	(1413)
Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Area Based on UNMIX Model	LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, <i>et al.</i>	(1421)
Stabilization Effects of Fe-Mn Binary Oxide on Arsenic and Heavy Metal Co-contaminated Soils Under Different pH Conditions	FEI Yang, YAN Xiu-lan, LI Yong-hua	(1430)
Concentration and Distribution of Novel Brominated Flame Retardants in Human Serum from Three Chinese Cities	WANG Qing-hua, YUAN Hao-dong, JIN Jun, <i>et al.</i>	(1438)