

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

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

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值 王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏 (4393)

2015年北京大气VOCs时空分布及反应活性特征 张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟 (4400)

北京市建筑类涂料VOCs排放清单编制技术方法及应用 邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊 (4408)

基于实测的建筑类涂料挥发性有机物(VOCs)含量水平及组分特征 高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓 (4414)

2014~2016年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析 王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (4422)

北京市大气环境PM_{2.5}和PM₁₀及其碳质组分季节变化特征及来源分析 樊啸辰, 郎建垒, 程水源, 王晓琦, 吕喆 (4430)

南京春季北郊地区大气PM_{2.5}中主要化学组分及碳同位素特征 周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰 (4439)

热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物 马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉 (4446)

杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系 王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧 (4457)

基于远程通讯技术的混动公交车SCR系统运行及NO_x排放特征 杨强, 胡馨遥, 黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟 (4463)

基于环境风险排序的流域优先污染物筛选 李奇锋, 吕永龙, 王佩, 张悦清 (4472)

重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析 段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福 (4479)

黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征 宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽 (4490)

脱甲河水系N₂O关键产生过程及氮素来源探讨 赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵 (4497)

生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响 王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成 (4505)

黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复 史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林 (4512)

城市黑臭水体的吸收特性分析 丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华 (4519)

岷江上游水体中DOM光谱特征的季节变化 范诗雨, 秦纪洪, 刘堰杨, 孙辉 (4530)

防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征 林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成 (4539)

基于δ¹⁵N和δ¹⁸O的农业区地下水河硝酸盐污染源 盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇 (4547)

垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征 彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏 (4556)

铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为 梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强 (4565)

基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制 张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥 (4576)

AAO工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性 李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪 (4584)

抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除 李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉 (4593)

磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧氨氧化菌对废水氨氮去除的影响 刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉 (4601)

海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能 杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉 (4612)

低温下A²/O-BAF反硝化除磷脱氮特性 黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志 (4621)

O₃-BAC深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析 张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅 (4628)

基于MBR不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析 吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中 (4636)

3种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响 温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博 (4644)

硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制 张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧 (4653)

包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析 杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星 (4661)

中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析 尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红 (4670)

典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价 马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐 (4684)

秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响 黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅 (4694)

不同肥料施用对设施蔬菜地NH₃挥发和N₂O排放的影响 山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎 (4705)

施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响 田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠 (4717)

长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响 王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军 (4727)

典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征 陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶 (4735)

凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制 陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛 (4744)

天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果 刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏 (4752)

水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响 万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉 (4759)

窖水中微生物降解污染物的关键细菌 杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健 (4766)

砷氧化菌对胡敏酸络合As(III)的氧化作用 李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞 (4778)

海域高温油田1株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制 杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖 (4783)

1株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌Zobellella sp. B307的分离及脱氮特性 白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岩然 (4793)

1株镰刀菌属KY123915的分离及其对17β-雌二醇的降解特性 吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如 (4802)

氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响 李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提 (4809)

林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析 任省涛, 郭夏丽, 芦阿度, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩, 王连忠, 张元宝 (4817)

DEP对蚯蚓抗氧化酶系的影响及DNA损伤 平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军 (4825)

生活垃圾焚烧飞灰矿物学特性及重金属分布 李建陶, 曾鸣 (4834)

《环境科学》征订启事 (4429) 《环境科学》征稿简则 (4471) 信息 (4529, 4777, 4816)

脱甲河水系 N₂O 关键产生过程及氮素来源探讨

赵强^{1,2}, 吕成文², 秦晓波^{1*}, 吴红宝¹, 万运帆¹, 廖育林³, 鲁艳红³, 李健陵¹

(1. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 农业部农业环境重点实验室, 北京 100081; 2. 安徽师范大学国土资源与旅游学院, 芜湖 241000; 3. 湖南省土壤肥料研究所, 长沙 410125)

摘要: 开展氮素迁移转化研究有助于深入了解农业小流域氮循环过程, 也可为小流域氮素流失溯源提供典型案例. 为深入了解和识别脱甲河水系 N₂O 关键产生过程和流域氮素主要来源, 采用稳定同位素方法, 于 2016 年 11 月至次年 10 月分析了脱甲河 4 级 (S1~S4) 河段水体硝态氮的氮氧双同位素 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) 和沉积物有机质氮同位素 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$)、碳氮比值 (C/N) 特征; 探讨了流域氮素的迁移转化过程及其来源. 结果表明, 水体 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分别在 $-19.87\text{‰} \sim 8.11\text{‰}$ 和 $-3.03\text{‰} \sim 5.81\text{‰}$ 范围内变化, 氮素来源具有多元化特征且各河段存在差异. S1~S4 河段 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 均值分别为 1.72‰、2.62‰、4.10‰ 和 -1.28‰ , 而 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值依次为 2.60‰、 -0.06‰ 、0.85‰ 和 -0.62‰ . S1 河段硝态氮来源于土壤流失氮, 而 S2 和 S3 来源为土壤流失氮、铵态氮肥和人类畜粪便, S4 则来源于铵态氮肥的硝化反应; 硝态氮来源受生产生活影响显著. 沉积物有机质 $\delta^{15}\text{N}$ ($\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$) 和 C/N 值波动范围分别是 $-0.69\text{‰} \sim 11.21\text{‰}$ 和 7.30~12.02, S1~S4 河段 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 均值分别为 1.91‰、2.96‰、4.72‰ 和 3.23‰, C/N 均值分别是 10.62、8.63、9.05 和 9.22. S1 河段沉积物氮素来源于土壤有机质, 而 S2~S4 河段 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 虽存在差异, 但其来源均主要为流域内的污水. 而硝化过程中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分别是 -7.01‰ 、 -0.17‰ 、 -0.28‰ 和 -0.60‰ ; $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的比值分别为 0.66、 -41.01 、 -30.23 和 9.39; S1~S4 河段 NO_3^- -N 质量浓度为 1.08、1.46、1.54 和 1.50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 NO_3^- -N 浓度呈正相关. 因此, 脱甲河水系中氮素转化可能以硝化过程为主体, 硝化过程对 N₂O 的贡献可能占据优势.

关键词: 脱甲河; N₂O; 关键产生过程; 氮素来源; $\delta^{15}\text{N}$; $\delta^{18}\text{O}$

中图分类号: X143; X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4497-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.201802026

Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuoja River

ZHAO Qiang^{1,2}, LÜ Cheng-wen², QIN Xiao-bo^{1*}, WU Hong-bao¹, WAN Yun-fan¹, LIAO Yu-lin³, LU Yan-hong³, LI Jian-ling¹

(1. Key Laboratory of Agricultural Environment, Ministry of Agriculture, Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. College of Territorial Resources and Tourism, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China; 3. Soil and Fertilizer Institute of Hunan Province, Changsha 410125, China)

Abstract: The nitrogen (N) pollution of water is a common global problem. To understand the key production process of N₂O and identify the dominant N sources, Tuoja River, a typical agricultural watershed in a subtropical area, was investigated. To analyze the characteristics of dual nitrate isotopes ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) in water, and N isotope ($\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$) and carbon-nitrogen ratio (C/N) in sediment organic matter from four reaches (S1-S4), the stable isotopes method was used. The results showed that the sources of nitrate varied significantly among river segments and were affected by agricultural production and human habitation on the land surface. The average $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ in reaches S1, S2, S3, and S4 were 1.72‰, 2.62‰, 4.10‰, and -1.28‰ , respectively, while the average $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ were 2.60‰, -0.06‰ , 0.85‰, and -0.62‰ . The N in terrestrial soil made a large contribution to nitrate sources in reach S1, while soil N, ammonium N fertilizer, and manure played a main role in reaches S2 and S3. Most of the nitrate came from ammonium N fertilizer in reach S4. We also found that $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ in sediment organic matter ranged from -0.69‰ to 11.21‰, and C/N was between 7.30 and 12.02. The mean $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ in reaches S1-S4 were 1.91‰, 2.96‰, 4.72‰, and 3.23‰, respectively, and the mean C/N values were 10.62, 8.63, 9.05, and 9.22, respectively. Although there were some differences in $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ among reaches S2-S4, the dominant N source was sewage in those reaches. However, soil organic matter was the main N source in the sediments of reach S1. The mean $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in reaches S1-S4 were -7.01‰ , -0.17‰ , -0.28‰ , and -0.60‰ , respectively, indicating that nitrification was the key N₂O production process in these reaches. The ratios of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ were 0.66, -41.01 , -30.23 , and 9.39 in reaches S1-S4, respectively. Finally, we found that there was a positive correlation between NO_3^- -N and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$. To summarize, the N transformation and N₂O production could be dominated by the nitrification process in Tuoja River.

Key words: Tuoja River; nitrous oxide; key production process; nitrogen sources; $\delta^{15}\text{N}$; $\delta^{18}\text{O}$

收稿日期: 2018-02-03; 修订日期: 2018-04-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41475129, 41775157); 国家发改委 CDM 基金项目(2014081)

作者简介: 赵强(1990~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为淡水生态系统温室气体排放及碳氮循环, E-mail: yqq19910309@163.com

* 通信作者, E-mail: qinxiaobo@caas.cn

氧化亚氮(N_2O)作为3种最重要的温室气体之一,增温潜势已为 CO_2 的310倍^[1].自20世纪70年代以来 N_2O 排放量增加了43%^[2],当前大气 N_2O 浓度比工业化前增加了20%^[3],不仅影响全球气候,而且也损害了大气臭氧层^[4].湿地作为 N_2O 的重要排放源,贡献了 N_2O 全球人为源的17%~25%^[5].目前,关于水生生态系统 N_2O 排放的研究已取得较大进展^[6].河流系统的氮富集已成为全球各地区面临的重要环境污染问题,而且其直接贡献于水体 N_2O 排放.大气氮沉降、硝态氮肥、铵态氮肥、土壤流失氮和人类及动物粪便是目前河流氮素富集和 N_2O 排放的潜在主要来源^[7].识别水体硝态氮来源是控制水体氮污染,改善水环境的关键环节.

已知不同硝态氮来源具有其特殊的氮($\delta^{15}N$)和氧($\delta^{18}O$)同位素组成^[8].由于不同硝态氮来源同位素值的部分重叠、不同来源的混合以及由生物地球化学过程引起的同位素值的改变,使得利用单一同位素难以准确识别硝态氮来源^[9].因此,硝态氮的氮氧双同位素($\delta^{15}N-NO_3^-$ 、 $\delta^{18}O-NO_3^-$)与其它理化数据的耦合是识别陆地到水体硝态氮来源和探究氮素迁移的强有力工具^[10,11].已有学者利用氮氧双同位素技术开展了水体 N_2O 硝化和反硝化过程的识别^[2,11].同样,氮氧双同位素技术也已应用于识别水体氮素的无机(如化肥)和有机(人类和畜禽粪便)来源^[12],如大气氮沉降和人畜粪便被普遍认为是城郊溪流表层水体硝态氮主要来源^[13,14].Yang等^[11]还发现 $\delta^{15}N$ 变异小且重叠范围过多,而 $\delta^{18}O$ 变异范围更大,其在硝态氮来源识别过程中作用更突出.国内对于河流 N_2O 主要产生过程的多同位素研究还较少,徐文彬^[15]进行了对流层大气 N_2O 氮氧稳定同位素负荷平衡的初步探索.而李艳利等^[16]和郭庆军等^[17]则分别研究了太子河下游河流硝酸盐来源和湖泊沉积物有机质来源及迁移过程.其它研究则针对内陆湖泊悬浮颗粒物有机质、河口及邻近海域表层沉积物有机质和地下河硫酸盐及硝酸盐来源进行了硫氧碳氮的多同位素解析^[18~20].综上,国内对流域水体氮素来源及其迁移转化的研究已取得一定进展,但多集中于城区河流、内陆湖泊、河口以及地下河等水体,而农业小流域水系作为陆地生态系统的重要组成部分,对其氮素来源及其迁移转化过程的研究相对缺失.脱甲河流域为典型亚热带农业小流域,居民区密集,农耕活动频繁,氮素

流失及水体面源污染现象明显^[21].本研究以脱甲河流域为对象,通过分析水体 NO_3^- -N的 $\delta^{15}N$ 、 $\delta^{18}O$ 以及沉积物有机质 $\delta^{15}N$ ($\delta^{15}N_{org}$)、C/N特征,结合硝化过程中的 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 和水体理化参数,明确水系 N_2O 关键产生过程,确定流域氮素来源,以期减少流域氮素养分流失、改善流域水环境质量提供理论依据,并为相似区域氮素流失溯源研究提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

脱甲河位于湖南省长沙县金井镇境内(图1),属湘江二级支流,为中亚热带典型农业小流域,具有独立的汇水系统且水文系统结构完整,流域面积为52.10 km²,地理坐标为27°55'~28°40'N,112°56'~113°30'E.该流域为典型红壤丘陵地貌,平均海拔98.3 m,地势呈北高南低趋势.研究区为典型亚热带湿润季风气候,雨热同期,年平均气温17.2℃,年平均降雨量1422 mm^[22].流域土地利用类型呈现多样化特征,有林地、水田、茶园、果园以及菜地等类型,其中以林地、水田为主,水稻种植面积占流域面积的32%^[22],土壤类型以红壤为主.除源头区域人类活动较少外,河流两岸水稻田密布,农耕活动频繁,沿岸居民区密集,农田不合理施肥及氮素污染现象明显^[21].

1.2 采样点设置

根据流域水系分级特征,将脱甲河水系由源头至河口分为4级河段(图2),分别记为:S1、S2、S3、S4.在河流干支流共设置20个观测点,其中干流监测点13个(A1~A13),支流监测点7个(B1~B7),为探讨流域水系氮素来源,将氮、氧稳定同位素($\delta^{15}N$ 、 $\delta^{18}O$)等样品观测点设置在A7、B3、A5、A1,分别对应S1~S4级河段取样点.

1.3 样品采集及测定

1.3.1 水体样品采集与氮氧同位素测定

每个采样点取约200 mL表层水体(0~30 cm)水样装入聚乙烯塑料瓶内并贴好标签,各点3次重复取样,取样完成后尽快运回实验室.首先用0.45 μm 滤膜过滤,而后移入200 mL玻璃瓶,再加入10 mg·L⁻¹ HgCl₂溶液,放入冰柜于4℃条件下密封保存,用反硝化细菌法结合痕量气体分析仪(TraceGas)/同位素质谱仪(Finnigan MAT Delta S)测定硝态氮的氮氧同位素($\delta^{15}N-NO_3^-$ 、 $\delta^{18}O-NO_3^-$)及水体氧同位素($\delta^{18}O-H_2O$)^[17].水体硝态氮质量浓度用流动注射仪(FIA-500 star, FOSS)测定.

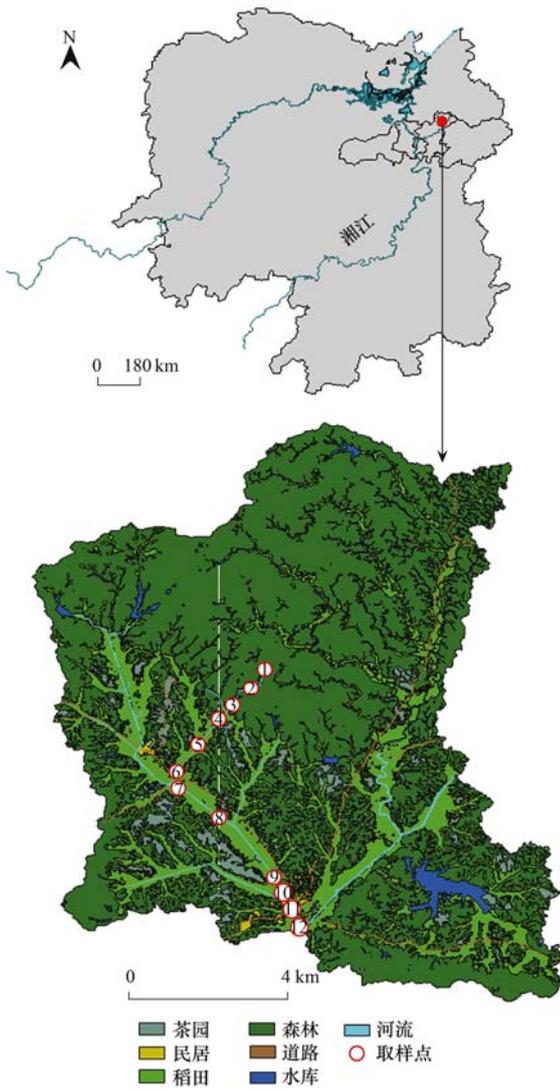


图1 脱甲河流域位置

Fig. 1 Locations of Tuojia River watershed

利用顶空-平衡法提取溶存气体, 用质谱仪 (IRMS-MAT253) 测定气体中溶解氧的 $\delta^{18}\text{O}$ 。

1.3.2 沉积物样品采集与 $\delta^{15}\text{N}$ 及 C/N 测定

沉积物样品的采集与水样同时进行, 利用分离式土壤原状土取样器获取水下底泥(0~20 cm)土样 200 g, 各点设置 3 个重复。样品运回实验室后, 首先将沉积物样品在 60~70°C 干燥箱中干燥 24~48 h, 烘干的样品用研钵、球磨机粉碎, 后过 60 目筛。之后称量过筛后的样品, 通过固体自动进样器送入元素分析仪 (FLASH EA1112), 样品中含氮物质依次经过元素分析仪的氧化炉和还原炉反应生成 N₂, 生成的 N₂ 通过 Conflo IV 接口进入质谱仪 (IRMS-MAT253), 得到沉积物有机氮同位素 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$) 组成^[21]。采用元素分析仪 (FLASH EA2000, Thermo) 分析有机碳和总有机氮含量及碳

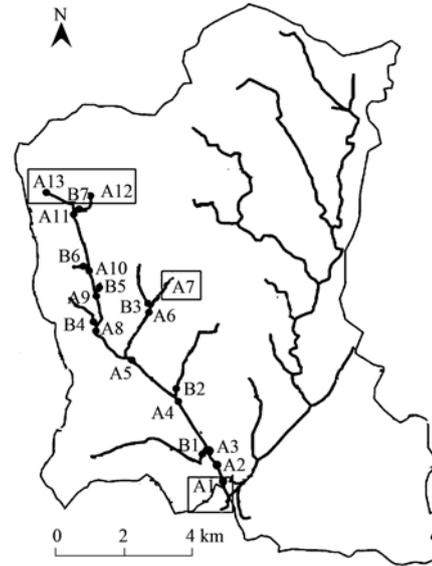
图2 脱甲河采样点分布^[21]

Fig. 2 Distributions of sampling points of Tuojia River watershed

氮比值(C/N)。

1.3.3 同位素组成计算及测试精度

各稳定同位素的组成(δ)利用公式(1)计算:

$$\delta(\text{‰}) = 10^3 \times \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \quad (1)$$

式中, R 表示 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 值, 分别对应于标准大气氮气同位素和平均海水标准氧同位素, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测试精度分别为 $\pm 0.2\text{‰}$ 和 $\pm 0.3\text{‰}$ 。相关测定在中国科学院亚热带农业生态研究所和中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所进行。

1.4 N₂O产生过程判据

硝化过程中的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 可用公式(2)计算, 若该过程 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的组成范围是 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$, 即硝化过程可能主导N₂O的产生^[23]。

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

式中, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 表示硝化过程中硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 分别表示大气中 O₂ 和水体的 $\delta^{18}\text{O}$ 。

而对于反硝化过程的贡献, 可通过 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 NO_3^- -N 浓度及 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的关系判断, 若 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 随 NO_3^- -N 浓度的降低而增加且 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的比值 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^- / \delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) 为 2:1, 则说明反硝化过程主导着N₂O的产生^[12,23]。

1.5 数据处理与分析

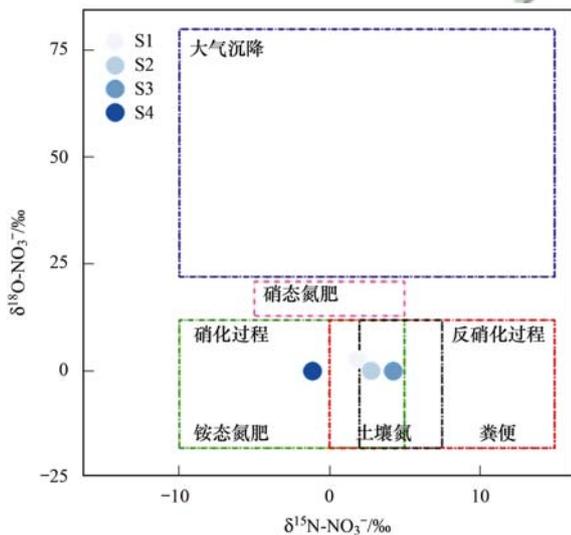
利用 SPSS 17.0 对数据进行统计分析, 利用 Excel 2007 和 R Core Team (2016) 对实验数据进行

均值和标准误差处理并绘制图表。

2 结果与分析

2.1 脱甲河水体 NO_3^- -N氮氧同位素特征

本研究周期内(图3),脱甲河水体 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 变化范围是 $-19.87\text{‰} \sim 8.11\text{‰}$,S1~S4河段 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 均值分别为 $(1.72 \pm 0.92)\text{‰}$ 、 $(2.62 \pm 0.72)\text{‰}$ 、 $(4.10 \pm 0.46)\text{‰}$ 和 $(-1.28 \pm 3.27)\text{‰}$,S1~S3河段 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 呈现一定的富集趋势;而 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 在 $-3.03\text{‰} \sim 5.81\text{‰}$ 区间内变化,S1~S4河段 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值分别为 $(2.60 \pm 0.95)\text{‰}$ 、 $(-0.06 \pm 0.77)\text{‰}$ 、 $(0.85 \pm 0.52)\text{‰}$ 和 $(-0.62 \pm 1.01)\text{‰}$ 。河流 NO_3^- -N来源呈现多元化特点,总体为土壤氮、人和动物粪便和铵态氮肥。各级河段水体氮素来源存在显著差异,S1河段主要来源可能是土壤氮和粪便,而S4河段 NO_3^- -N来源于铵态氮肥的硝化反应,S2、S3河段 NO_3^- -N可能来源于土壤氮、铵态氮肥和粪便。



图中常见氮素来源的同位素组成参见文献[24~26]

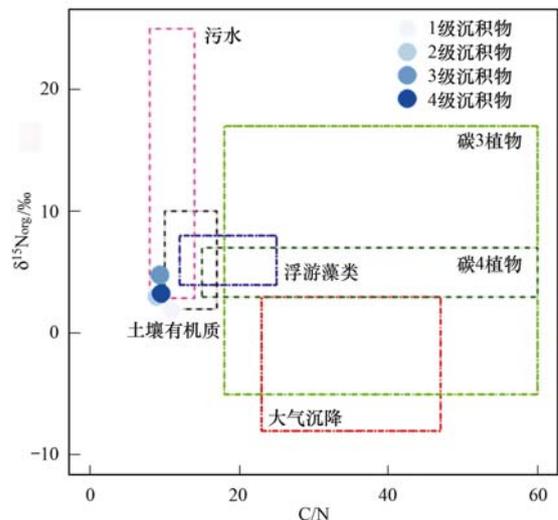
图3 脱甲河水体硝态氮的氮氧同位素组成

Fig. 3 Composition of nitrogen oxygen isotope of nitrate of Tuoji River waterbody

2.2 沉积物有机质 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 及C/N变化特征

脱甲河水体沉积物有机质 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 变化范围是 $-0.69\text{‰} \sim 11.21\text{‰}$ (图4),S1~S4河段均值分别为 $(1.91 \pm 0.45)\text{‰}$ 、 $(2.96 \pm 0.40)\text{‰}$ 、 $(4.72 \pm 0.73)\text{‰}$ 和 $(3.23 \pm 0.20)\text{‰}$,呈现S3河段最高、S1河段最低特点;沉积物有机质C/N在7.30~12.02范围内变化,S1~S4河段均值分别是 10.62 ± 0.35 、 8.63 ± 0.22 、 9.05 ± 0.22 和 9.22 ± 0.28 ,最高值位于S1河段,而最低则在S2河段,S3、S4值较为相近。

综合 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 和C/N特征发现,S1河段沉积物有机质氮素来源与其他河段存在不同,其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 组成范围及C/N处于土壤有机质组成区间内,而与污水、C3植物、C4植物及大气沉降氮等的组成差异较大.S2~S4河段沉积物有机质 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 组成范围及C/N则与污水的组成范围相近;因此,污水可能为S2~S4河段沉积物有机质氮素的主要来源。



图中常见有机质氮素来源的同位素及C/N特征参见文献[27~29]

图4 脱甲河沉积物有机质的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 和C/N值分布

Fig. 4 Distributions of $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ and C/N values of organic matter in sediment of Tuoji River waterbody

2.3 水系 N_2O 关键产生过程分析

脱甲河流域大气中氧气的 $\delta^{18}\text{O}(\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2)$ 总体变化较平稳(图5),各级河段差异不明显,S1~S4河段均值分别为 52.71‰ 、 56.66‰ 、 53.54‰ 和 54.73‰ 。而S1~S4河段 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 的均值分别为 -36.86‰ 、 -28.59‰ 、 -27.19‰ 和 -28.26‰ ,S1河段 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 最低,其他3河段之间较为接近,由S1~S3呈现一定的富集趋势。硝化过程中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 在S1~S4河段分别是 -7.01‰ 、 -0.17‰ 、 -0.28‰ 和 -0.60‰ ,S1更为偏负且显著低于其他河段,S2~S4河段则较为相近且呈现弱的贫化趋势。S2~S4河段硝化过程中的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 相对于S1河段较富集。

本研究周期内(图6),水体硝态氮浓度范围是 $1.08 \sim 1.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,S1~S4河段分别为 1.08 、 1.46 、 1.54 和 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,靠近源头区域、受人类活动影响小的S1河段最低,而两岸农田广布且居民点密集的河段较高;水体硝态氮浓度与其 $\delta^{15}\text{N}$ 呈现弱的正相关关系,即随着水体硝态氮浓度的增加, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 也呈增加趋势。水体硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 与

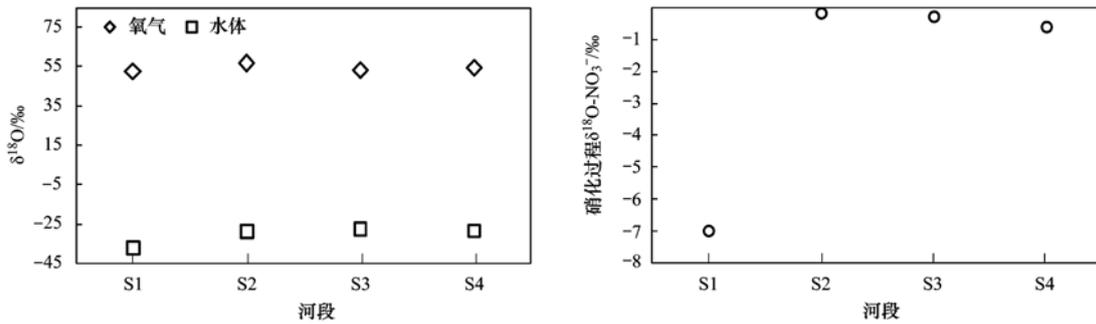
图5 大气中氧气、水样及硝化过程中 NO_3^- 的 $\delta^{18}O$ 分布

Fig. 5 Distributions of $\delta^{18}O$ of oxygen from atmosphere, water samples and nitrate from nitrification

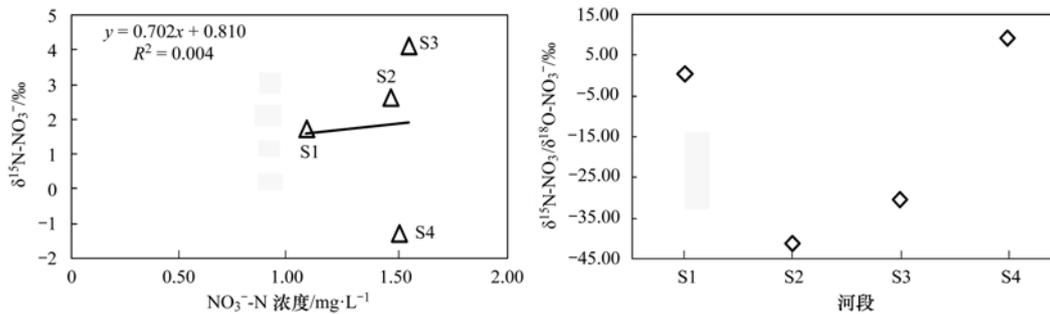
图6 硝态氮浓度与其 $\delta^{15}N$ 的关系及硝态氮的 $\delta^{15}N$ 与 $\delta^{18}O$ 比值

Fig. 6 Relationship between the nitrate concentration and its $\delta^{15}N$, the ratio of $\delta^{15}N$ to $\delta^{18}O$ of nitrate

其 $\delta^{18}O$ 的比值($\delta^{15}N-NO_3^- / \delta^{18}O-NO_3^-$)在S1~S4河段分别为0.66、-41.01、-30.23和9.39, S1、S4河段为正值, 而S2、S3则均为负值, 各河段差异明显. 可见硝化过程在脱甲河氮素转化中更占优势, 其对 N_2O 的产生贡献较大.

3 讨论

3.1 水体硝态氮来源

水体中硝态氮的污染来源具有多元化特点, 包括农业肥料、大气沉降、人和动物粪便、生活污水以及土壤流失氮等^[7], 而且不同的硝态氮来源具有其特殊的氮($\delta^{15}N$)和氧($\delta^{18}O$)同位素组成范围^[8]. 有研究表明, 大气沉降中 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 的范围是-10‰~10‰^[24], 人畜粪便和生活污水中的值在4‰~25‰之间, 复合肥料和土壤有机氮的范围分别是-5‰~5‰和0‰~8‰^[25,26]. 而大气沉降和硝态氮肥中的 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 范围分别是25‰~75‰和17‰~25‰^[24], 人畜粪便和污水中的 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值为-5‰~10‰^[25], 硝化过程中 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 则为-10‰~10‰^[23]. 本研究水体硝态氮 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 组成与土壤流失氮、铵态氮肥和粪肥的范围一致, S3河段出现较高的 $\delta^{15}N$ 值, 可能是靠近城镇区, 有大量未经处理的人和动物排泄物输入. 脱甲河与太子

河^[16]、松花江以及龙泓涧等^[30,31]河流水体硝态氮来源相一致. 此外, 与太湖、西湖等^[32,33]湖泊水体硝态氮来源也较为相似, 土壤流失氮和化学肥料均占有重要地位. 然而, 梁慧雅等^[34]在府河-白洋淀流域的研究发现, 其硝态氮主要来源于生活污水和工业废水, 与本研究结果存在显著差异, 可能是府河为城市河流, 承接了大量生活污水和工业废水输入. 另外, Divers等^[35]利用混合模型对城市小溪流水体硝态氮来源进行了溯源, 发现基流期主要来源于污水, 而暴雨期则来源于大气沉降和污水, 与脱甲河水体硝态氮来源有较大差异, 可能是城市生态系统和农业生态系统的差异造成的. 脱甲河各级河段硝态氮来源也存在差异, 可能与土地利用类型不同相关^[36], S1河段靠近河流源头区, 受人类生产生活影响微弱, 可能导致其氮素来源较单一化. 而S2、S3河段两岸农田面积广, 农业活动频率高且施氮量大^[22], 沿河居民区密布, 农业生产面源排放及生活污水的排入可能促使其硝态氮来源的多元化且以外源为主.

3.2 沉积物有机质氮素来源

碳氮比值是蛋白质含量的重要指示剂, 蛋白质是生物体中最重要的含氮成分, 不同类型的有机质中所含蛋白质不同, 沉积物有机质C/N值可以大

体判断沉积有机质的来源是水体自生还是外源输入^[29],而沉积物中有机质的不同来源又有其特定的氮同位素组成,因此综合利用沉积物有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 和C/N能更有效地追溯其氮素来源^[17].有研究发现沉积物中有机质的C/N > 8,即可被认为受到2种物源的影响,而陆源有机质所占的比例越高,C/N值就越大^[29].一般认为,藻类的 $\delta^{15}\text{N}$ 范围是4‰~10‰,其C/N位于3~8之间,而陆生高等植物的C/N约为20,甚至更高,土壤有机质的C/N则在10~13之间变化^[27~29].脱甲河S1河段沉积物有机质C/N > 10且处于土壤有机质C/N范围内,而S2~S4河段之间 $\delta^{15}\text{N}$ 和C/N组成变化不大,均与污水的组成范围吻合.本研究与郭庆军等^[17]在北京城区公园湖泊的研究结果一致,土壤有机质与污水对沉积物有机质的贡献突出.而倪兆奎等^[29]在太湖的研究发现,20世纪90年代以来,太湖沉积物有机质和氮的来源以湖泊自生为主,因为外源氮输入的有效控制,使得藻类对沉积物氮的贡献显著增加.另外,晁海娟等^[19]在长江口及邻近海域的研究结果与脱甲河沉积物有机质的来源也存在显著差异,可能与所处地理位置紧密相关,长江口受江水和洋流共同影响,使得其沉积物来源以海陆混合为主,而本研究区域受农业生产和居民生活影响更为显著.此外,S1河段与赣江南支沉积物有机质来源相似,均为土壤有机质,可能主要受水土流失影响;而与抚河有机质来源则不同,抚河以自生有机物源为主,受陆源输入影响较小^[37],脱甲河则受陆源输入影响显著,内源有机物影响微弱.

3.3 水系 N_2O 关键产生过程

已知 N_2O 主要来自硝化过程和反硝化过程,而反硝化过程又包括普通反硝化、硝化细菌反硝化和好氧反硝化等,这些复杂生化过程交互反应产生 N_2O ^[2,38,39].硝化过程中,羟胺作为氨氧化细菌将氨氧化成亚硝酸盐的中间产物而产生,而 N_2O 作为羟胺氧化成亚硝酸盐过程的副产品而产生^[2].硝化细菌反硝化过程是典型的自养氨氧化细菌将亚硝酸盐还原为 N_2O 的过程,该过程通常在氧气有限的条件下发生^[40].而在异养反硝化过程中,异养反硝化菌逐步地将硝酸盐或亚硝酸盐还原为 N_2 , N_2O 作为中间产物而存在^[2].然而,亚硝化氮混合也被认为是 N_2O 产生的重要途径^[41,42],如Soler-Jofra等^[41]发现亚硝化氮混合途径产生的 N_2O 贡献了总的 N_2O 排放的三分之一.有研究表明,氮氧双同位素不仅有助于追溯流域硝酸盐来源,也能够有效地识别氮素

的迁移转化过程^[2,11].硝态氮的氮氧同位素组成受硝化和反硝化过程共同影响^[23],脱甲河4级河段硝化过程中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成均落在-10‰~10‰范围内^[23].自然条件下,光合作用、微生物活动和蒸发等过程均会影响硝化过程中氧同位素的分馏^[43],脱甲河S1河段硝化过程中的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 比其他河段明显贫化,可能受海拔较高、蒸发较弱等因素影响.Soldatova等^[43]在鄱阳湖流域的研究也发现淹水稻田的蒸发导致了水体 ^{18}O 的富集,之后渗入含水层,Yue等^[30]在松花江流域也发现蒸发导致水体 ^{18}O 的富集.此外, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 NO_3^- -N浓度呈弱的正相关且 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均非2:1^[23].根据分析结果,可初步判定脱甲河水体可能以硝化过程脱氮为主, N_2O 的产生可能由硝化过程所主导.Vavilin等^[44]曾指出酸性和中性土壤环境会减缓反硝化过程.Li等^[31]在杭州郊区小流域的研究也发现硝化过程和植物吸收是促进该小流域氮素转化的重要生物地球化学过程,而反硝化过程几乎未发生.另外,Divers等^[35]对城市溪流进行研究发现有19%的污水样品同位素受反硝化过程影响,硝化过程的影响仍占据优势.然而,Jurado等^[45]对地下水 N_2O 动态的研究则发现 N_2O 的累积主要受反硝化过程影响,较少受硝化过程影响,与本研究结果差异较明显,可能与研究对象的地球化学(硝酸盐、铵盐、溶解氧及溶解有机碳等)及水文地质(水位变化、含水层渗透率等)特征有关.目前,对水体氮素迁移转化过程开展的多为定性化研究,想要得到量化的更精确的硝化反硝化数据还需进行原位实验或借助其他方法.

4 结论

(1)脱甲河水体 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 变化范围分别是-19.87‰~8.11‰和-3.03‰~5.81‰,氮素来源呈现多端元特征,与流域农业生产及生活排污密切相关;各河段 NO_3^- -N来源存在差异,S1河段来源于土壤流失氮,S2~S4河段来源不仅有土壤流失氮,而且包括铵态氮肥和粪肥.

(2)河流沉积物有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 和C/N分别在-0.69‰~11.21‰和7.30~12.02之间变化,有机质氮素来源与S1~S4河段土地利用类型相关,靠近源头区的S1河段沉积物有机质主要来源是土壤有机质,而S2~S4河段受农业面源排放及生活排污影响,污水可能是主要氮素来源.(3)S1~S4

河段硝化过程中的 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 分别为 -7.01% 、 -0.17% 、 -0.28% 和 -0.60% ，水体硝态氮浓度与其 $\delta^{15}N$ 呈较弱正相关且 $\delta^{15}N-NO_3^-/\delta^{18}O-NO_3^-$ 分别为0.66、 -41.01 、 -30.23 和 9.39 。根据硝化反硝化过程判别依据，各河段氮素转化虽存在差异，但均以硝化过程占优势，即硝化过程可能对脱甲河水系 N_2O 的产生贡献较大。

参考文献:

- [1] Prather M J, Hsu J, Deluca N M, *et al.* Measuring and modeling the lifetime of nitrous oxide including its variability[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, **120**(11): 5693-5705.
- [2] Duan H R, Ye L, Erler D, *et al.* Quantifying nitrous oxide production pathways in wastewater treatment systems using isotope technology-A critical review[J]. *Water Research*, 2017, **122**: 96-113.
- [3] Burgos M, Ortega T, Forja J M. Temporal and spatial variation of N_2O production from estuarine and marine shallow systems of Cadiz Bay (SW, Spain)[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **607-608**: 141-151.
- [4] Revell L E, Tummon F, Salawitch R J, *et al.* The changing ozone depletion potential of N_2O in a future climate [J]. *Geophysical Research Letters*, 2015, **42**(22): 10047-10055.
- [5] Rosamond M S, Thuss S J, Schiff S L. Dependence of riverine nitrous oxide emissions on dissolved oxygen levels[J]. *Nature Geoscience*, 2012, **5**(10): 715-718.
- [6] Zhang X X, Yin S, Li Y S, *et al.* Comparison of greenhouse gas emissions from rice paddy fields under different nitrogen fertilization loads in Chongming Island, Eastern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **472**: 381-388.
- [7] Hinshaw S E, Dahlgren R A. Nitrous oxide fluxes and dissolved N gases (N_2 and N_2O) within riparian zones along the agriculturally impacted San Joaquin River[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2016, **105**(2): 85-102.
- [8] Popescu R, Mimmo T, Dinca O R, *et al.* Using stable isotopes in tracing contaminant sources in an industrial area: a case study on the hydrological basin of the Olt River, Romania[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **533**: 17-23.
- [9] Wang S Q, Zheng W B, Currell M, *et al.* Relationship between land-use and sources and fate of nitrate in groundwater in a typical recharge area of the North China Plain[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **609**: 607-620.
- [10] Wassenaar L I, Hendry M J, Harrington N. Decadal geochemical and isotopic trends for nitrate in a transboundary aquifer and implications for agricultural beneficial management practices[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(15): 4626-4632.
- [11] Yang Y Y, Toor G S. $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ reveal the sources of nitrate-nitrogen in urban residential stormwater runoff [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(6): 2881-2889.
- [12] Kaushal S S, Groffman P M, Band L E, *et al.* Tracking nonpoint source nitrogen pollution in human-impacted watersheds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(19): 8225-8232.
- [13] Bettez N D, Groffman P M. Nitrogen deposition in and near an urban ecosystem [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(11): 6047-6051.
- [14] 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.
- [15] 徐文彬. 大气 N_2O 的稳定氮同位素质量平衡探讨[J]. *地质地球化学*, 1999, **27**(2): 22-28.
- Xu W B. Improved estimates for nitrogen isotope budget balance of tropospheric N_2O [J]. *Geology-Geochemistry*, 1999, **27**(2): 22-28.
- [16] 李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 等. 太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程[J]. *环境科学*, 2018, **39**(3): 1076-1084.
- Li Y L, Yang Z R, Yin X J, *et al.* Identification of nitrate sources and the fate of nitrate in downstream areas: A case study in the Taizi River basin [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(3): 1076-1084.
- [17] 郭庆军, 王春雨, 朱光旭, 等. 氮同位素研究城市湖泊沉积物有机质来源和迁移过程—以北京为例[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, **34**(3): 532-538.
- Guo Q J, Wang C Y, Zhu G X, *et al.* Research on the source and migration process of organic matter of lake sediments using nitrogen isotope—A case study in Beijing [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, **34**(3): 532-538.
- [18] 王毛兰, 张丁苓, 赖建平, 等. 鄱阳湖水体悬浮有机质碳氮同位素分布特征及来源探讨[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(9): 2342-2350.
- Wang M L, Zhang D L, Lai J P, *et al.* Distribution and sources of stable organic carbon and nitrogen isotopes in suspended particulate organic matter of Poyang Lake [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(9): 2342-2350.
- [19] 晁海娟, 高建华, 贾建军, 等. 长江口及其邻近海域表层沉积物的有机质物源变化分析[J]. *海洋环境科学*, 2017, **36**(2): 237-242.
- Chao H J, Gao J H, Jia J J, *et al.* Change of organic matter sources in surface sediments over Changjiang estuary and its adjacent waters [J]. *Marine Environmental Science*, 2017, **36**(2): 237-242.
- [20] 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 $\delta^{34}S-SO_4^{2-}$ and $\delta^{15}N-NO_3^-$, $\delta^{18}O-NO_3^-$ to trace the sources of sulfur and nitrate in Lihu Lake underground water, Guangxi, China [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(8): 2877-2886.
- [21] 赵强, 秦晓波, 吕成文, 等. 亚热带农业小流域水体氮素及其稳定同位素分布特征[J]. *中国生态农业学报*, 2018, **26**(1): 136-145.
- Zhao Q, Qin X B, Lyu C W, *et al.* Distribution of nitrogen and its stable isotope from a small agricultural catchment in the subtropics [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2018, **26**(1): 136-145.
- [22] 宋立芳, 王毅, 吴金水, 等. 水稻种植对中亚热带红壤丘陵区小流域氮磷养分输出的影响[J]. *环境科学*, 2014, **35**(1): 150-156.

- Song L F, Wang Y, Wu J S, *et al.* Impact of rice agriculture on nitrogen and phosphorus exports in streams in hilly red soil Earth region of central subtropics[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(1): 150-156.
- [23] Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems[M]//Michener R, Lajtha K. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. 2nd ed. Oxford: Blackwell, 2007. 375-449.
- [24] Kendall C, McDonnell J J. *Isotope tracers in catchment hydrology*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [25] El Gaouzi F Z J, Sebilo M, Ribstein P, *et al.* Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values to identify sources of nitrate in karstic springs in the Paris basin (France) [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, **35**: 230-243.
- [26] Xue D M, De Baets B, van Cleemput O, *et al.* Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **161**: 43-49.
- [27] Meyers P A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter [J]. *Chemical Geology*, 1994, **114**(3-4): 289-302.
- [28] Gearing J N. The use of stable isotope ratios for tracing the nearshore-offshore exchange of organic matter [M]//Jansson B O. *Coastal-offshore ecosystem interactions*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1988, **22**: 69-101.
- [29] 倪兆奎, 李跃进, 王圣瑞, 等. 太湖沉积物有机碳与氮的来源[J]. *生态学报*, 2011, **31**(16): 4661-4670.
- Ni Z K, Li Y J, Wang S R, *et al.* The sources of organic carbon and nitrogen in sediment of Taihu Lake [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2011, **31**(16): 4661-4670.
- [30] 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**(Pt A): 329-339.
- [31] Han L, Huang M S, Ma M H, *et al.* Evaluating sources and processing of nonpoint source nitrate in a small suburban watershed in China [J]. *Journal of Hydrology*, 2018, **559**: 661-668.
- [32] Ding J T, Xi B D, Gao R T, *et al.* Identifying diffused nitrate sources in a stream in an agricultural field using a dual isotopic approach [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **484**: 10-18.
- [33] 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.
- [34] 梁慧雅, 翟德勤, 孔晓乐, 等. 府河-白洋淀硝酸盐来源判定及迁移转化规律 [J]. *中国生态农业学报*, 2017, **25**(8): 1236-1244.
- Liang H Y, Zhai D L, Kong X L, *et al.* Sources, migration and transformation of nitrate in Fuhe River and Baiyangdian Lake, China [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2017, **25**(8): 1236-1244.
- [35] Divers M T, Elliott E M, Bain D J. Quantification of nitrate sources to an urban stream using dual nitrate isotopes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(18): 10580-10587.
- [36] 孟志龙, 杨永刚, 秦作栋, 等. 汾河下游流域水体硝酸盐污染过程同位素示踪 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(3): 1066-1072.
- Meng Z L, Yang Y G, Qin Z D, *et al.* Isotopic tracing for nitrate pollution process of water body in the lower reaches of Fenhe River [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(3): 1066-1072.
- [37] 王毛兰, 艾永平, 张丁苓. 鄱阳湖三江口柱状沉积物有机氮同位素特征及其环境指示意义 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(2): 558-564.
- Wang M L, Ai Y P, Zhang D L. Stable organic nitrogen isotope in core sediments of the Three Rivers Estuary, Poyang Lake and its environmental implications [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(2): 558-564.
- [38] Devol A H. Denitrification, anammox, and N_2 production in marine sediments [J]. *Annual Review of Marine Science*, 2015, **7**: 403-423.
- [39] Sabba F, Picioreanu C, Nerenberg R. Mechanisms of nitrous oxide (N_2O) formation and reduction in denitrifying biofilms [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2017, **114**(12): 2753-2761.
- [40] Wrage N, Velthof G L, van Beusichem M L, *et al.* Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2001, **33**(12-13): 1723-1732.
- [41] Soler-Jofra A, Stevens B, Hoekstra M, *et al.* Importance of abiotic hydroxylamine conversion on nitrous oxide emissions during nitrification of reject water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **287**: 720-726.
- [42] Terada A, Sugawara S, Hojo K, *et al.* Hybrid nitrous oxide production from a partial nitrifying bioreactor: hydroxylamine interactions with nitrite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(5): 2748-2756.
- [43] Soldatova E, Guseva N, Sun Z X, *et al.* Sources and behaviour of nitrogen compounds in the shallow groundwater of agricultural areas (Poyang Lake basin, China) [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2017, **202**: 59-69.
- [44] Vavilin V A, Rytov S V. Nonlinear dynamic model describing the fractionation of stable nitrogen isotopes in denitrification process with nitrous oxide formation [J]. *Water Resources*, 2015, **42**(2): 215-219.
- [45] Jurado A, Borges A V, Brouyère S. Dynamics and emissions of N_2O in groundwater: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **584-585**: 207-218.

CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China	WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, <i>et al.</i> (4393)
Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015	ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, <i>et al.</i> (4400)
Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing	DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, <i>et al.</i> (4408)
Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement	GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, <i>et al.</i> (4414)
Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016	WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, <i>et al.</i> (4422)
Seasonal Variation and Source Analysis for PM _{2.5} , PM ₁ and Their Carbonaceous Components in Beijing	FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4430)
Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of PM _{2.5} in the Northern Suburb of Nanjing in Spring	ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, <i>et al.</i> (4439)
Analysis of Non-polar Organic Compounds in PM _{2.5} by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS	MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, <i>et al.</i> (4446)
Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou	WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, <i>et al.</i> (4457)
Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO _x Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology	YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (4463)
Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology	LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, <i>et al.</i> (4472)
Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (4479)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve	SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, <i>et al.</i> (4490)
Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River	ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, <i>et al.</i> (4497)
Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland	WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, <i>et al.</i> (4505)
Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects	SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (4512)
Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water	DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (4519)
Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River	FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, <i>et al.</i> (4530)
Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells	LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, <i>et al.</i> (4539)
Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ¹⁵ N and ¹⁸ O Isotope Technique	SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, <i>et al.</i> (4547)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater	PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4556)
Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment	LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4565)
Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis	ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, <i>et al.</i> (4576)
Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments	LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4584)
Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants	LI Ao-lin, CHEN Li-jun, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (4593)
Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feamox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater	LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, <i>et al.</i> (4601)
Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater	YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A ² /O-BAF at Low Temperatures	HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O ₃ -BAC and Analysis of Consortium Structure	ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, <i>et al.</i> (4628)
Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges	WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (4636)
Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes	WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4644)
Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge	ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, <i>et al.</i> (4653)
Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis	YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, <i>et al.</i> (4661)
Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China	SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, <i>et al.</i> (4670)
Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas	MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, <i>et al.</i> (4684)
Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field	HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (4694)
Emission of NH ₃ and N ₂ O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers	SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, <i>et al.</i> (4705)
Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil	TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, <i>et al.</i> (4717)
Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria(<i>Comammox Nitrospira</i>) in a Neutral Paddy Soil	WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4727)
Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis	CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (4735)
Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil	CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4744)
Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters	LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4752)
Lead Uptake and Accumulation in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) with Water Management and Selenite Fertilization	WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, <i>et al.</i> (4759)
Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water	YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, <i>et al.</i> (4766)
Oxidation of Humic Acid Complexing As(III) by As(III)-Oxidizing Bacteria	LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, <i>et al.</i> (4778)
A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China; Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition	YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (4783)
Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria <i>Zobellella</i> sp. B307	BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, <i>et al.</i> (4793)
Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17β-estradiol Degrading Strain <i>Fusarium</i> sp. KY123915	WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, <i>et al.</i> (4802)
Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland	LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, <i>et al.</i> (4809)
Microbial Community Diversity Analysis During Composting of Lincomycin Mycelia Dreg with Manure	REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, <i>et al.</i> (4817)
Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms	PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, <i>et al.</i> (4825)
Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash	LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)