

百方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.9
第40卷 第9期

目次

气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征 杜翔, 赵普生, 董群, 苏捷 (3849)

郑州市 2014~2017 年大气污染特征及气象条件影响分析 郭蒙蒙, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (3856)

济南市背景区域大气 PM_{2.5} 污染特征及其对能见度的影响 别淑君, 杨凌霄, 高颖, 姜盼, 李岩岩, 杨雨蒙, 赵彤, 王文兴 (3868)

聊城市冬季 PM_{2.5} 中多环芳烃来源解析及健康风险评估 刘晓迪, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 周贝贝, 刘子亭, 衣雅男, 李静, 魏本杰, 伏梦璇 (3875)

2001~2017 年全国气溶胶光学厚度时空分布及变化趋势 刘海知, 郭海燕, 马振峰, 徐辉, 包红军, 徐成鹏 (3886)

长三角地区吸收性气溶胶时空分布特征 赵楠, 曹梵诗, 田晴, 陈勇航, 刘琼, 黄艺伟, 王羽佳 (3898)

燃煤锅炉颗粒物化学组成排放特征 杨艳蓉, 周雪明, 秦娟娟, 谭吉华, 胡京南, 陈荣志, 段菁春, 李艳 (3908)

高速公路沿线 PM_{2.5} 中重金属污染特征 李晓宝, 廖祖文, 赵红, 彭成辉, 谭腾飞, 黄萍 (3916)

北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险 胡月琪, 郭建辉, 张超, 王铮, 颜旭, 杨懂艳, 刘兆莹 (3924)

风蚀扬尘抑尘剂效率测试方法与应用 秦建平, 李贝贝, 杨涛, 宋博, 黄玉虎, 张春荣 (3935)

京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 刘文文, 方莉, 郭秀锐, 聂磊, 王敏燕 (3942)

成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱 周子航, 邓也, 吴柯颖, 谭钦文, 周小玲, 宋丹林, 黄凤霞, 曾文斌 (3949)

工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估 孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 崔焕文, 王亘 (3962)

典型华北农村地区冬季 HONO 的浓度水平及来源分析 王玉征, 薛朝阳, 张成龙, 刘鹏飞, 张圆圆, 陈晖, 陈建民, 牟玉静, 刘俊峰 (3973)

不同方法制备 Co₃O₄ 催化剂 CO-SCR 性能及机制 仲雪梅, 张涛, 李佳萌, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振 (3982)

全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征 崔文杰, 彭吉星, 谭志军, 翟毓秀, 郭萌萌, 李兆新, 牟海津 (3990)

江苏水源地型水库异味物质发生风险及影响因素 史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 邹伟, 胡林娜, 笄文怡, 季鹏飞 (4000)

城镇流域水体-沉积物中溶解性有机质的荧光特性及影响因素:以宁波市小浞江为例 高凤, 邵美玲, 唐剑锋, 曹昌丽, 易辉 (4009)

水华对沉积物中氮的转化和去除的影响 肖琳, 杨佳怡 (4018)

沉积物有效态磷对湖库富营养化的指示及适用性 刘辉, 胡林娜, 朱梦圆, 赵林林, 许海, 邹伟, 史鹏程, 韩慧洁, 季鹏飞, 朱广伟 (4023)

汾河下游雨季硝酸盐污染源解析 汪银龙, 冯民权, 董向前 (4033)

新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (4042)

基于多个扩增子的 DNA metabarcoding 技术探究黄海微型真核浮游植物多样性 张莉, 张远, 林佳宁, 王书平 (4052)

FG、MFG 和 MBFG 浮游植物功能群的比较:以贵州三座水库为例 陈倩, 马欣洋, 熊梅君, 何应, 韩孟书 (4061)

天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制 邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 杨林生, 杨硕 (4072)

镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb²⁺ 的去除 何豪, 朱宗强, 刘杰, 朱义年, 阎起明, 刘阳, 莫南, 玄惠灵, 魏婉莹 (4081)

2,6-二氨基蒽醌/石墨烯复合电极强化电吸附 Pb²⁺ 晋圣珧, 向阳, 张隽瑀, 张凯, 吉庆华 (4091)

钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验 白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善 (4098)

大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除 贾其隆, 陈浩, 赵昕, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (4105)

A²/O 流量分配处理低 C/N 污水性能与微生物结构优化 荣懿, 刘小钗, 何音旋, 章武首, 金鹏康 (4113)

上向流厌氧滤池 (UAF) 处理城市生活污水的运行效能 杨忠启, 刘秀红, 李海鑫, 刘智斌, 刘润雨, 杨庆 (4121)

微氧条件下自养-异养联合反硝化工艺的电子平衡分析 张若晨, 陈川, 王威, 徐熙俊, 任南琪 (4128)

基于反硝化除磷的低温启动与稳定运行的中试试验 张帆, 于德爽, 刘杰, 王晓霞, 宋新新, 李传举, 赵峰辉 (4136)

聚己内酯与聚羟基丁酸戊酸酯的脱氮性能对比 易成豪, 秦伟, 陈湛, 文湘华 (4143)

厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学 唐鹏, 于德爽, 陈光辉, 张培玉, 王晓霞, 吕廷廷, 黄硕, 刘诚诚 (4152)

Ca²⁺ 对污泥硝化活性和絮体沉降性能的影响 张兰河, 赵倩男, 张海丰, 贾艳萍, 李正, 陈子成, 郭静波, 赵天鹏 (4160)

从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷 畅萧, 曾薇, 王保贵, 许欢欢 (4169)

信号分子联合脱氮硫杆菌对同步脱氮除硫的影响 徐金兰, 陈紫薇, 张少枫, 魏漪旋 (4177)

海水养殖尾水直排对河道沉积物细菌群落的影响 胡越航, 宣丽霞, 袁琼芬 (4185)

耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析 赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 梁俊宇, 刁兴兴, 张鑫, 孟了 (4195)

稻秸添加对两种水稻土产甲烷古菌及细菌的影响 保琼莉, 王凤花, 保万魁, 黄益宗 (4202)

地膜覆盖对稻-油轮作农田温室气体排放的影响 陈世杰, 江长胜, 倪雪, 李晓茜, 郝庆菊 (4213)

氮肥深施及间种白三叶草对茶园 N₂O 排放的影响 吕天新, 伍延正, 沈健林, 陈丹, 姜文倩, 王娟, 李勇, 吴金水 (4221)

三峡库区及其下游溶解氧化亚氮 (N₂O) 分布和释放 程芳, 丁帅, 刘素美, 宋国栋, 张桂玲 (4230)

沉降除藻协同沉积物覆盖对藻华水体甲烷释放的影响 朱琳, 于江华, 施文卿, 易齐涛, 曹华勇, 蒲寅羽 (4238)

新建铅蓄电集聚区对周边土壤环境的影响:基于重金属空间特征 丁亚丽, 廖敏, 方至萍, 陈树森, 张云, 郭佳雯, 梁雨琦 (4244)

不同碳氮磷源改良剂对铅锌尾矿废弃地植被与土壤性质的影响 杨胜香, 李凤梅, 彭禧柱, 曹建兵, 高智席 (4253)

基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法 张云慧, 杜平, 何赢, 仲小飞, 罗会龙, 秦晓鹏, 徐刚 (4262)

缙云山不同土地利用方式下土壤植硅体碳的含量特征 罗东海, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 李娇, 高明 (4270)

西南喀斯特土地利用变化对植物凋落物-土壤 C、N、P 化学计量特征和土壤酶活性的影响 田静, 盛茂银, 汪攀, 温培才 (4278)

调理剂+淹水措施对 Cd 污染稻田控 Cd 效果分析 彭鸥, 刘玉玲, 铁柏清, 何钟响, 杨蕊嘉, 李丹阳, 刘寿涛, 罗海艳 (4287)

海螺沟植物和积雪中有机磷酸酯的分布及来源 陈阳, 印红玲, 吴迪, 罗怡, 邓旭, 徐维新, 柳锦宝 (4295)

《环境科学》征订启事 (3923) 《环境科学》征稿简则 (3941) 信息 (4041, 4051, 4229)

汾河下游雨季硝酸盐污染源解析

汪银龙¹, 冯民权^{1*}, 董向前²

(1. 西安理工大学省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室, 西安 710048; 2. 山西水利职业技术学院水利工程系, 运城 044000)

摘要: 通过应用多同位素示踪、IsoSource 模型计算及微生物检测等方法, 对汾河下游硝酸盐污染源进行甄别, 计算得出各来源贡献率. 结果表明, 汾河下游河流含氮物质的主要存在形式为 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N, 77.8% 的样品中 NO_3^- -N 含量超过国家饮用水标准. 稷山、河津和入黄口反硝化微生物丰度较高, 很多优势菌属参与反硝化作, 造成了氮素的分馏. 同位素中 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 和 $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- 含量变化范围分别为 5.30‰~12.90‰ 和 1.3‰~1.8‰, 粪便和污水是临汾段河流硝酸盐主要来源, 约占总硝酸盐来源的 68%; 在襄汾段, 河流中硝酸盐主要来源为粪便和污水以及农业化肥, 其贡献比例分别为 37.5% 和 37%; 农业化肥是河津段河流硝酸盐的主要来源, 其贡献比例为 49.3%.

关键词: 硝酸盐; 汾河下游; 同位素; 氮污染; 氮素分馏

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)09-4033-09 DOI: 10.13227/j.hjcx.201901250

Analysis of Nitrate Pollution Sources in the Rainy Season of the Lower Fenhe River

WANG Yin-long¹, FENG Min-quan^{1*}, DONG Xiang-qian²

(1. State Key Laboratory of Eco-hydraulic in Northwest Arid Region, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Department of Hydraulic Engineering, Shanxi Water Conservancy Technical College, Yuncheng 044000, China)

Abstract: Through the application of multi-isotope tracing, IsoSource model calculation, and microbial detection, the source of nitrate pollution in the lower reaches of the Fenhe River was screened, and the contribution rate of each source was calculated. The results showed that the main forms of nitrogen-containing substances in the lower reaches of the Fenhe River are NO_3^- -N and NH_4^+ -N and that the NO_3^- -N content in 77.8% of the samples exceed the national drinking water standard. The abundance of denitrifying microorganisms in Jishan, Hejin, and the Fenhe River into the Yellow River is high, and many dominant bacteria participate in denitrification, resulting in nitrogen fractionation. The contents of $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- and $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- in the isotopes ranged from 5.30‰ to 12.90‰ and from 1.3‰ to 1.8‰, respectively. Manure and sewage were the main sources of nitrate in the Linfen section, accounting for 68% of the total nitrate source. In the Xiangfen section, the main sources of nitrate in the river were manure and sewage, at 37.5%, and agricultural fertilizer, at 37%. Agrochemicals are the main sources of nitrate in the Hejin section of the river, with a contribution ratio of 49.3%.

Key words: nitrate; downstream of Fenhe River; isotope; nitrogen pollution; nitrogen fractionation

在自然环境下 NO_3^- 背景值通常不高, 但人为活动会导致水体环境中 NO_3^- 含量急剧增加, 近而达到水体的污染程度, 这引起了研究者的广泛关注. 对于 NO_3^- 污染源的研究, 通常基于一些常规水质指标与河流沿岸土地利用类型进行相关性分析和化肥使用量分析等方法定性估算硝酸盐的主要污染源^[1,2], 但自然河流内硝酸盐污染源多而复杂, 来自错综复杂污染源的无机氮在整个氮素转化迁移过程中会受到不同因素的影响, 使得氮素循环转换过程非常复杂, 原有估算的方法不能准确地解决污染源解析问题^[3,4]. 因此, 有学者应用稳定同位素及混合模型来解析水体硝酸盐的污染情况^[5~9], 不仅能够快速准确识别硝酸盐污染的主要来源^[10,11], 而且解决了硝酸盐污染源的贡献比例问题^[12,13]. 但在地球化学过程中, 反硝化会引起氮素分馏效应, 使得 $\delta^{15}\text{N}$ 的初始值出现了不确定性^[14,15]. 近年来,

许多研究人员在使用同位素技术研究 NO_3^- 来源时, 确定了脱硝是否发生^[16], 并分析出氮同位素浓缩因子及反硝化作用大小^[17,18]. 孟志龙等^[19] 也使用同位素示踪了汾河下游 NO_3^- 的主要来源, 并根据氮、氧同位素比值, 理论上评估了反硝化发生的可能性, 对氮素反硝化研究没有更加地深入, 影响硝酸盐污染源的解析. 因此本文以汾河下游为研究对象, 分析反硝化细菌菌属与无机氮的关系, 确定反硝化作用的大小, 并以此利用硝酸盐中稳定同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值对汾河下游水体中硝酸盐污染主要来源进行甄别, 结合 IsoSource 混合模型对主要污染源的贡献率进行定量计算, 以期为汾河下游硝酸盐污

收稿日期: 2019-01-29; 修订日期: 2019-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51679191); 山西省水利科学技术研究与推广项目(2017SZ02)

作者简介: 汪银龙(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污染源解析, E-mail: 1093620282@qq.com

* 通信作者, E-mail: mqfeng@xaut.edu.cn

染源头控制、治理提供一定的科学依据。

1 研究区概况

汾河下游从赵城镇流向入黄口,流域位于东经 $110^{\circ}30' \sim 112^{\circ}34'$, 北纬 $35^{\circ}20' \sim 36^{\circ}57'$, 河段全长 210.5 km, 流域面积 $11\,276\text{ km}^2$ (图 1)。其年平均地表水资源总量为 6.3 亿 m^3 , 人均占有水资源量 247 m^3 , 为全省人均水资源量 381 m^3 的 65%, 水资源相对匮乏。流域分布有涝河、浍河等较大支流, 支流两岸分布大量的农业用地, 且流域内有临汾、运城及河津三大城市以及十多个城镇, 临汾主要是居民集中居住地, 城市化水平较高; 运城是山西省农业非常发达的区域, 同时该区域也拥有重要的工业区(丰喜工业区)、以及煤炭开采区; 河津河段地势平坦, 河道较宽且水流速度较缓慢, 有利于农业的发展。

汾河下游氮素污染呈逐年恶化趋势, 从 2005 ~ 2009 年总氮、氨氮年际变化波动很大, 氨氮变化范围为 $11.66 \sim 18.09\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 整体呈上升趋势^[20]。近些年, 虽然河流得到了一些治理, 但是氮污染还是十分明显, 2015 年度汾河下游临汾、柴庄断面水质级别为劣 V 类, 其中临汾断面氨氮均值为 $8.41\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 超标倍数为 7.4 倍, 柴庄断面氨氮均值为 $7.29\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 超标倍数为 6.3 倍。最近两年, 汾河下游水质级别均为 V 类, 硝酸氮污染较为严重, 2017 年度水体中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 含量变化范围为 $10.35 \sim 16.29\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 2018 年度水中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 含量变化范围为 $9.23 \sim 14.23\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 77.8% 的断面 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 含量超出了国家饮用水标准限值 ($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

2 材料与方法

2.1 样品采集

本研究根据汾河下游河流两岸城镇、土地利用类型等情况(图 2), 于 2018 年 7 月沿汾河下游流向从赵城镇到入黄口处共采集 9 个河水样, 所有采样点均以 GPS 定位(图 3), 分别为赵城镇(M1)、洪洞(M2)、临汾(M3)、涝河口(M4)、襄汾(M5)、浍河口(M6)、稷山(M7)、河津(M8)和入黄口(M9)。其中洪洞(M2)、临汾(M3)和襄汾(M5)处于市中心, 周围是居民集中居住区, 赵城镇(M1)、稷山(M7)和河津(M8)位于城市郊区, 周围主要是星散居民区及农业用地, 涝河口(M4)和浍河口(M6)均处于支流与汾河交汇后的汾河断面, 两条支流岸边分布大量农田及农村居民用地, 入黄口(M9)处于汇入黄河前的汾河断面。所有采样点均在河流中间水面下 0.5m 深处取水样 1.5L, 并储放于塑料采样瓶中, 迅速送回实验室。同时使用便携式溶氧仪

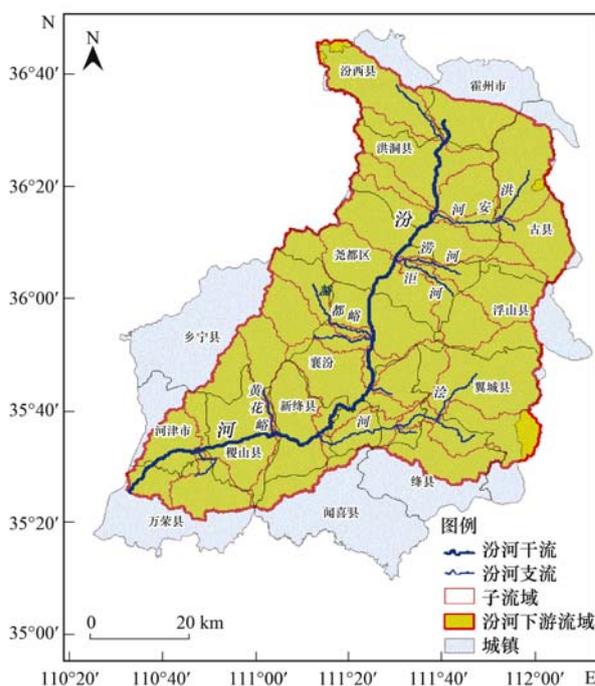


图 1 汾河下游研究区

Fig. 1 Fenhe River research area

(HACH-HQ30d)对溶解氧(DO)、温度等进行测试。水样采集后通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜进行抽滤, 于 4°C 下冷藏保存, 用于 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 以及硝化与反硝化微生物的测定, 采样完成 24h 内, 取适量河水样品进行硝态氮(NO_3^-)、氨氮(以 NH_4^+ 计)、亚硝态氮(NO_2^-)浓度等化学指标的检测。

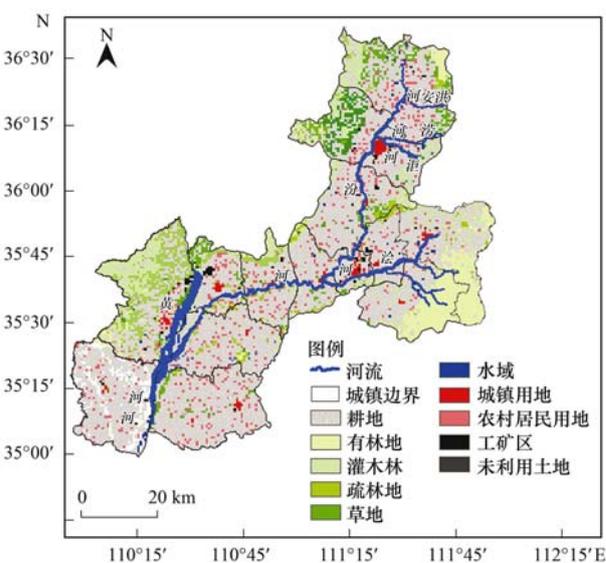


图 2 研究区土地利用类型分布示意

Fig. 2 Land use type distribution map of the study area

2.2 样品的测试

水质指标 TN 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 采用紫外分光光度法(HJ 636-2012)测定; $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法(HJ 535-2009)测定; $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定。

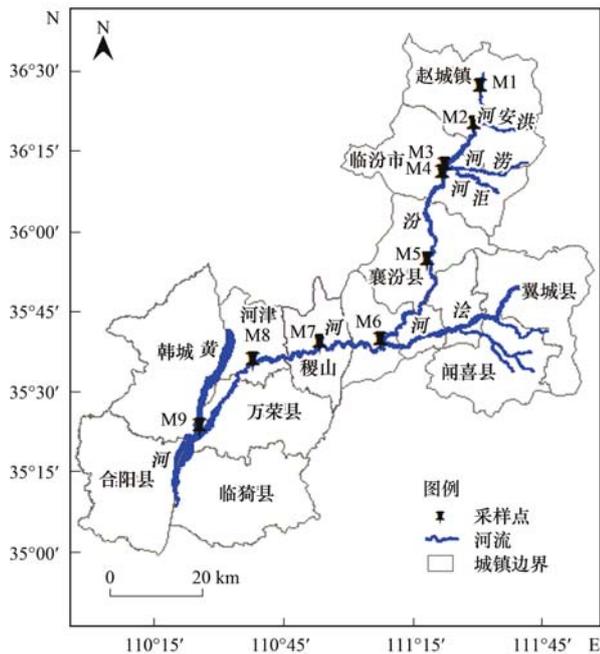


图3 研究区采样点分布示意

Fig. 3 Schematic diagram of sampling points in the study area

同位素样品进行化学预处理,首先完成 NO_2^- 还原步骤,然后叠氮化反应. $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值采用 Thermo 公司的稳定同位素质谱仪联机 (Gas-Bench-Mat 253) 进行分析,用 PAL 自动进样器进样,当水样中硝酸盐的浓度大于 $25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,将 Gas-Bench 色谱柱温度设置为 45°C ,可有效地将 CO_2 气体和 N_2O 气体分离, N_2O 由氦气带入 IRMS,测定氮、氧同位素比值;当水样中硝酸盐浓度低于 $25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,需要对 Gas-Bench 装置进行升级改造,增加两个冷阱实现样品的富集纯化,富集纯化后进行液氮的提离,并将 He 气送入色谱柱后对液氮进一步分离、纯化,最后由氦气带入 IRMS,测定氮同位素比值. $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的分析精度为 $\pm 0.3\text{‰}$,满足该研究的精度要求.

硝化与反硝化微生物检测处理,使用 Trimmomatic 软件对原始双端序列进行去杂,为保

证结果的准确性,可进行精准去杂,精准去杂的参数为:去掉含有 N 碱基的序列,保留碱基质量分数 Q20 达到 75% 以上的序列. 去杂后的双端序列利用 FLASH 软件进行,同时,利用 UCHIME 检测序列. 在测序数据经预处理生成优质序列之后,采用 Vsearch 软件,根据序列的相似性,将序列归为多个 OTUs (序列相似度 $\geq 97\%$),最后对 OTUs 进行丰度统计以及主要菌属与无机氮的主成分分析.

2.3 数据处理

使用 SPSS 21.0 软件 (SPSS, USA) 对 9 个水样的环境参数的差异进行单因素方差 (ANOVA) 分析以及对无机氮浓度与土地类型占比之间做 Pearson 相关性分析. 基于反硝化细菌菌属类别及水体水质数据基础,对细菌菌属群落与水体无机氮进行主成分分析 (principal component analysis, PCA),根据硝酸盐氮、氧同位素的特征值范围分析污染来源,并基于 IsoSource 模型定量分析污染源的贡献占比.

3 结果与讨论

3.1 水体水质指标分析

汾河下游 9 个点采集水样的理化参数如表 1 所示. 溶解氧 (DO) 沿着河流明显降低,在稷山、河津及入黄口 3 个采样点的含量小于 $3 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($F = 98.8, P < 0.01$),这可能是下游水流缓慢,有利于好氧微生物的生存,消耗了大量水中溶解氧. 下游 9 个取样点的 NO_2^- -N 浓度远高于 WHO 规定的长期饮用水标准 ($\leq 0.2 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), NH_4^+ -N 浓度范围为 $(6.49 \pm 0.05) \sim (10.28 \pm 0.05) \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($F = 59.62, P < 0.01$),均高于 V 类水标准 ($\geq 2.0 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),这主要因为所选取的 9 个取样点都是在城镇区以及河流交汇处 (图 2 和图 3),在城镇区有工业以及生活污水排放,如襄汾 (M5) 的 NH_4^+ -N 浓度较高,这主要和城内的生活污水大量排放有关. 而河流交汇处,很多 NH_4^+ -N 都是由支流汇流带进来

表 1 不同采样点水体水质指标分析¹⁾

Table 1 Analysis of water quality indicators at different sampling points

采样点	$T/^\circ\text{C}$	pH	$\text{DO}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NO_3^- -N/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NO_2^- -N/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NH_4^+ -N/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TN/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
M1 (赵城镇)	16.58 ± 0.02	7.30 ± 0.01	7.59 ± 0.07	11.21 ± 0.05	0.62 ± 0.05	7.81 ± 0.11	28.52 ± 0.08
M2 (洪洞)	15.80 ± 0.03	7.93 ± 0.02	7.96 ± 0.06	9.24 ± 0.08	0.78 ± 0.02	7.25 ± 0.05	21.71 ± 0.08
M3 (临汾)	16.43 ± 0.08	8.25 ± 0.03	8.90 ± 0.04	9.81 ± 0.04	0.91 ± 0.06	6.49 ± 0.05	23.78 ± 0.15
M4 (涝河口)	16.60 ± 0.07	8.39 ± 0.07	7.96 ± 0.06	10.31 ± 0.08	0.84 ± 0.03	8.49 ± 0.09	25.63 ± 0.01
M5 (襄汾)	14.49 ± 0.11	8.41 ± 0.08	6.58 ± 0.07	12.32 ± 0.08	0.72 ± 0.05	6.85 ± 0.03	24.60 ± 0.04
M6 (浍河口)	16.82 ± 0.03	8.35 ± 0.06	6.22 ± 0.01	11.24 ± 0.01	0.62 ± 0.04	8.51 ± 0.05	22.46 ± 0.15
M7 (稷山)	17.81 ± 0.01	7.88 ± 0.06	2.96 ± 0.01	13.27 ± 0.06	0.81 ± 0.03	7.68 ± 0.05	24.73 ± 0.07
M8 (河津)	15.35 ± 0.07	7.90 ± 0.01	2.32 ± 0.03	14.27 ± 0.05	0.59 ± 0.02	10.28 ± 0.05	32.26 ± 0.07
M9 (入黄口)	13.77 ± 0.03	8.14 ± 0.02	2.91 ± 0.02	12.40 ± 0.11	0.88 ± 0.04	9.52 ± 0.05	26.80 ± 0.07
ANOVA	NS ¹⁾	NS	$P < 0.01$	$P < 0.01$	$P < 0.01$	$P < 0.01$	$P < 0.01$

1) NS 表示差异不显著

的. 浍河口处 (M6) 和稷山 (M7) 两个点的 NH_4^+ -N 浓度分别为 $(8.51 \pm 0.05) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(7.68 \pm 0.05) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 氨氮含量最高处为河津市 $(10.28 \pm 0.05) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其次为入黄口为 $(9.52 \pm 0.05) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 主要因为入黄口往上是万荣县, 该县城拥有大面积的农业耕地, 大量的农业化肥通过灌溉用水和雨水汇入河道, 造成 NH_4^+ -N 的增加, 同时上游河津市 3 个污水处理厂的排水也会影响该地区 NH_4^+ -N 的含量.

NO_3^- -N 浓度范围为 $(9.24 \pm 0.08) \sim (14.27 \pm 0.05) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($F = 63.58$, $P < 0.01$), 只有洪洞 (M2) 和临汾 (M3) 两个点的 NO_3^- -N 浓度未超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其余 7 个点均超出了国家饮用水水质标准 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 另外 NO_3^- -N 的浓度在空间上也有较大的差别, 在下游的稷山和河津两个断面, NO_3^- -N 的浓度最高, 且整体上 NO_3^- -N 浓度沿着河流呈上升趋势 (图 4). 汾河下游的 NO_3^- -N 浓度变化趋势与相邻子流域土地利用密切相关 (图 2), 在汾河的 7 月, NO_3^- -N 含量与耕地、城镇用地及农村居民用地呈正相关, 且相关性较大, 其中耕地对 NO_3^- -N 含量的影响最高 (表 2), 主要因为 7 月正处于农耕繁忙时期, 由于雨水的冲刷与汇入, 农田的化肥氮素

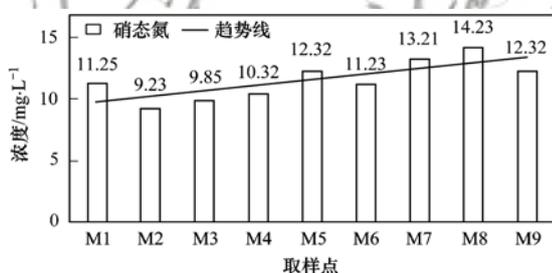


图 4 汾河下游 NO_3^- -N 浓度空间分布

Fig. 4 Spatial distribution of NO_3^- -N concentration in the lower reaches of the Fenhe River

表 3 汾河下游 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 含量及其比值/ ‰

Table 3 $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ contents and their ratios in the lower reaches of the Fenhe River/ ‰

项目	赵城镇 (M1)	洪洞 (M2)	临汾 (M3)	浍河口 (M4)	襄汾 (M5)	浍河口 (M6)	稷山 (M7)	河津 (M8)	入黄口 (M9)
$\delta^{15}\text{N}$	8.33	10.90	11.19	5.30	8.31	6.51	4.50	3.45	3.76
$\delta^{18}\text{O}$	-0.30	3.17	1.65	-0.22	1.98	-0.72	2.73	1.79	2.98

在硝化与反硝化的过程中, 微生物是促进反应的关键因素, 其活性和丰度对 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 的转化有重要的影响^[24,25], 且在同等条件下, 微生物的种类及其多样性对整个硝化与反硝化过程有着很大关联, 其中种类数量越多, 反应促进越明显^[26]. 本次研究对汾河下游硝化和反硝化微生物进行了高通量测序, 分别对微生物进行 OUTs、群落丰度以及主要菌属与无机氮的主成分分析. 如图 5, 9 个水样中共检测到了 1472 种硝化微生物, 临汾 (M3) 和河津

(NO_3^- -N 为主) 进入河流, 导致汾河河流水体中的 NO_3^- -N 含量快速增加, 同时在入黄口断面处, 黄河水流量过大就会产生河水倒灌, 稀释了河流交汇处 NO_3^- -N 的含量, 交汇处河道宽阔平坦, 水流速缓慢, NO_3^- -N 含量由于微生物反硝化的降解作用有所降低^[21]. 整体来看, 汾河下游无机氮污染较为严重, 水体水质属于 V 类水标准.

表 2 土地利用类型与 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 浓度的 Pearson 相关性

Table 2 Pearson correlation between land use types and concentrations of NO_3^- -N and NH_4^+ -N

项目	耕地	林地	河渠	城镇用地	农村居民用地
NO_3^- -N	0.786 *	-0.194	0.009	0.382	0.366
NH_4^+ -N	0.728 *	-0.252	0.567	0.751 *	0.454

3.2 反硝化作用分析

在自然水环境中, 引起氮同位素分馏的方式有硝化、反硝化和氨挥发等, 这些生化反应都可以改变硝酸盐的同位素组成^[22]. 一般情况下, 当 pH 值等于或大于 9.3 时, 将有利于水溶液中的 NH_4^+ 转化为 NH_3 , 低于此临界值时, NH_4^+ 是 NH_3 存在的主要形态^[23]. 汾河下游水体的 pH 值最高为 (8.41 ± 0.08) (表 1), 远低于 9.3, 所以没有 NH_3 挥发影响. 硝化作用发生时, NO_3^- 中的 1/3 氧来自于大气, 其余的氧来自于河流中的 H_2O , 据此可以计算出水体产生硝化作用时 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的变化范围. 孟志龙等^[19] 对汾河下游进行研究, 得出汾河下游 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 变化范围为 $-9.8\text{‰} \sim 9.0\text{‰}$, 结合大气中 $\delta^{18}\text{O}$ 典型值 23.5‰ , 计算得出, 汾河下游发生硝化作用时, 其 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的变化范围为 $1.3\text{‰} \sim 1.8\text{‰}$, 根据表 3, 汾河下游临汾 (M3) 和河津 (M8) 水体中的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值在其范围内, 说明污染源进入水体发生了硝化作用.

(M8) 两个水样的硝化微生物量相对较高, 分别为 259 种和 224 种, 这说明了这两个采样点较其他采样点发生较明显的硝化作用. 有研究表明, 反硝化作用主要是由反硝化细菌引起的^[27,28]. 汾河下游共检测到了 4364 种反硝化微生物 [图 5(b)], 说明各个点发生了不同的反硝化作用, 其中在河津段, 稷山 (M7)、河津 (M8) 和入黄口 (M9) 这 3 个水样中的反硝化微生物数量比其他水样较高, 3 个采样点丰度较大, 表明河津段厌氧型微生物对反硝化作用

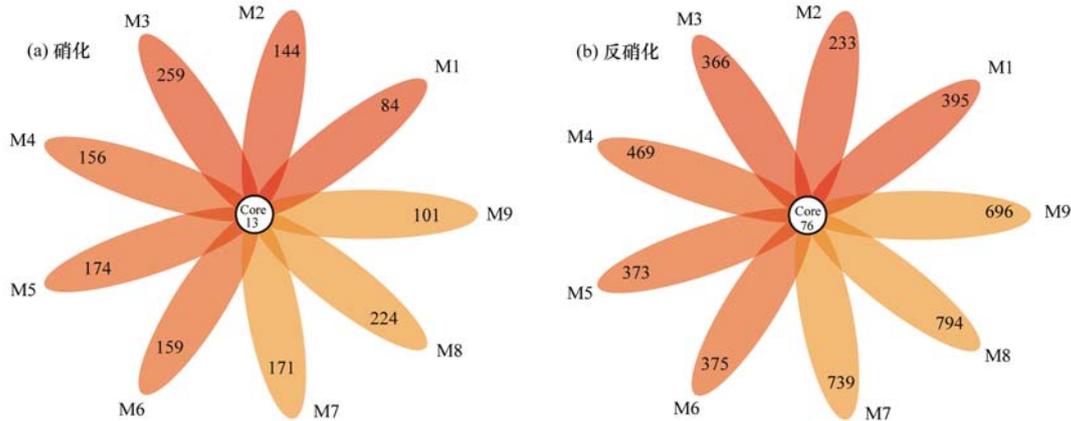


图 5 汾河下游各采样点硝化与反硝化微生物 OTUs 花瓣图

Fig. 5 Petriogram of nitrification and denitrifying microorganisms OTU at each sampling point in the lower reaches of the Fenhe River

产生了很大的影响。

对反硝化细菌菌属群落与水体无机氮进行主成分分析, 由图 6 可知, 在 9 个样点中, M1、M4 和 M5 样点水体反硝化细菌群落相似度极高, 河津段中 M7、M8 和 M9 样点水体也具有相似度较高的反硝化细菌菌属群落。无机氮与不同反硝化细菌菌属群落有着较大的关联, 在 M7、M8 和 M9 样点水体中, TN、 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 是反硝化细菌菌属群落的主要影响因子, 红细菌属 *Rhodobacter*、假单胞菌属 *Pseudomonas* 以及陶厄氏菌属 *Thauera* 这 3 种菌属与无机氮的含量有显著关系, 其中假单胞菌属中多个种属于反硝化过程的典型菌株, 而且施氏假单胞菌种 *Pseudomonas stutzeri* 可以去除 97% 的硝酸盐

氮^[29]; 温度(*T*)、DO 是 M1、M4 和 M5 样点反硝化细菌菌属的主要影响因子, 而 TN、 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 与浮球菌属 *Paracocc*、红细菌属 *Rhodobacter* 以及假单胞菌属 *Pseudomonas*、陶厄氏菌属 *Thauera* 呈负相关, 对降低无机氮含量有一定促进作用。与其他样点相比较, M7、M8 和 M9 这三个样点中发生了较大的反硝化作用, 对于硝酸盐氮的含量有一定的影响。

3.3 硝酸盐污染源解析

大量的研究表明, 不同氮源来源的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值范围如下: 由无机化学肥料产生的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $-6\text{‰} \sim 4\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $17\text{‰} \sim 25\text{‰}$; 由牲畜粪便产生的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $6\text{‰} \sim 25\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $-5\text{‰} \sim$

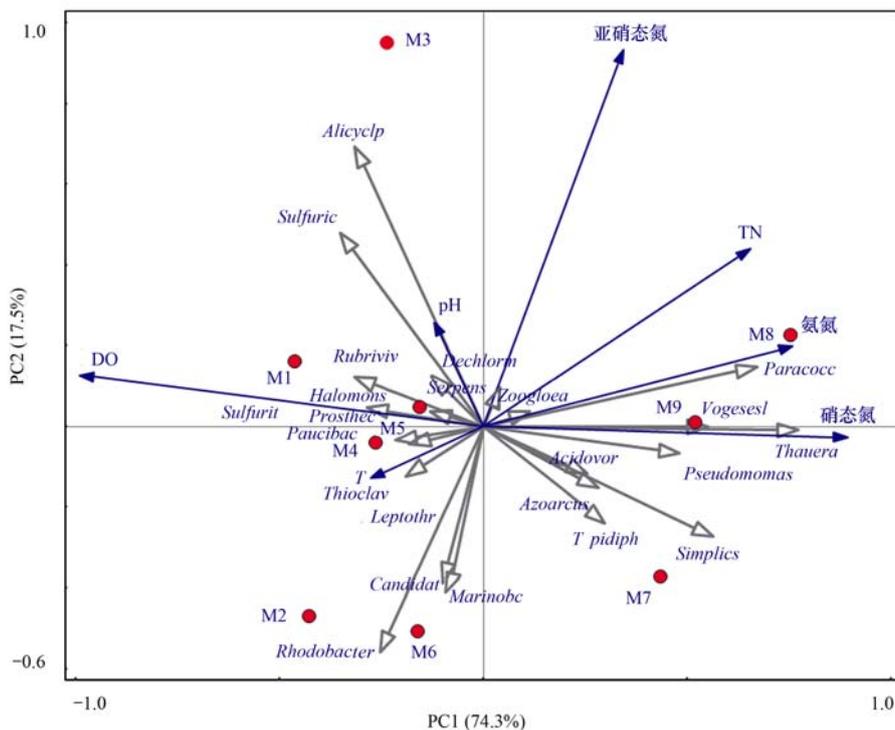


图 6 反硝化细菌群落的主成分分析

Fig. 6 Principal component analysis of denitrifying bacteria population

15‰^[30]; 由生活污水产生的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 6‰~19‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -5‰~10‰; 土壤中有有机氮矿化产生 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 2‰~6‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -5‰~10‰^[31,32]. 由于汾河下游空间尺度较大原因, 河流中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 有一个很大的变化范围, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值最低为 3.45‰, 最高为 11.19‰, 平均值为 6.92‰; $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值最低为 -0.72‰, 最高为 3.17‰, 平均值为 1.45‰. 汾河下游从赵城镇到浍河交汇处采样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 值均高于 5‰, 说明河流主要流经农业区 (化肥 3‰~6‰、粪肥 5‰~12‰) 以及城镇 (主要是生活污水、工业废水排放 $\delta^{15}\text{N}$ 低于 10‰).

从图 7 可以看出, 汾河下游的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值均分布在合成化肥 (尿素、复合肥等)、土壤有机氮、粪便和污水的范围内, 可以判定水体中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$

主要有 3 个来源: 农业化肥、土壤有机氮、粪便和污水. 有研究表明, 河流两岸土地类型、人类活动以及反硝化作用对水体中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 组成产生影响^[33]. 因此, 各个取样点的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值也有很大的区别, 采样点赵城镇 (M1)、洪洞县 (M2)、临汾 (M3)、襄汾 (M6)、稷山 (M7) 和河津 (M8) 在城镇、农村集中区内, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较高, 人畜粪便和生活污水是河流硝酸盐污染主要来源, 另外, 河津段中 M7、M8 和 M9 这 3 个样点中发生了反硝化作用, 因此反硝化也是河津段硝酸盐的来源 (但不是主要来源). 采样点汾河与潞河交汇处 (M5) 汾河与浍河交汇处 (M7) 和入黄口 (M9) 主要是河流交汇处, 其河道周边都是农业耕地 (图 2), 农业化肥的使用造成了河流硝酸盐的增加.

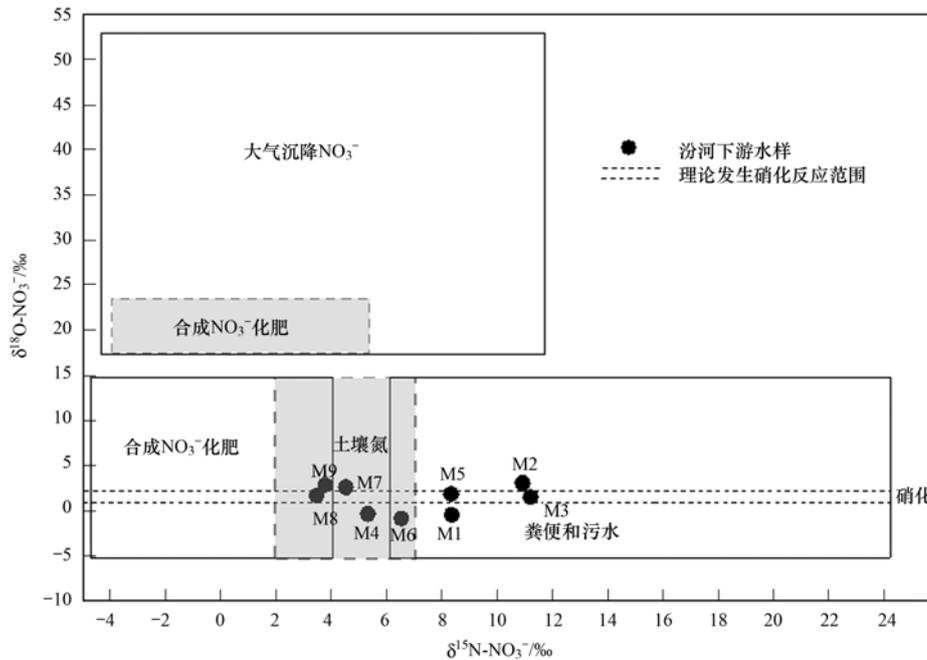


图 7 汾河下游 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分布

Fig. 7 Distribution of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in the lower reaches of the Fenhe River

3.4 定量计算硝酸盐污染源的贡献

IsoSource 是一种混合解析模型, 可以对不大于 3 个污染源进行解析, 并且可用来定量计算主要污染源对水体污染的贡献率^[34,35]. 模型表示如下:

$$\delta^{15}\text{N} = \sum_{i=1}^3 f_i \times \delta^{15}\text{N}_i \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O} = \sum_{i=1}^3 f_i \times \delta^{18}\text{O}_i \quad (2)$$

$$1 = \sum_{i=1}^3 f_i \quad (3)$$

式中, i 表示不同污染源; $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 表示水体中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值; $\delta^{15}\text{N}_i$ 和 $\delta^{18}\text{O}_i$ 表示污染源 i 中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值; f_i 为污染源的贡献

率^[36].

以汾河河流两岸的城镇、工业区以及农业用地为前提 (图 2), 结合 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分析结果, 汾河下游水体中硝酸盐污染源主要有 3 个: 农业化肥、土壤有机氮和粪便及污水 (反硝化不是主要来源, 未考虑). 利用端元组分典型 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 组成范围 (表 4), 基于 IsoSource 模型定量分析污染源的排放占比.

通过 IsoSource 混合模型计算, 硝酸盐污染源排放占比有较大差异. 如图 8, 汾河下游临汾段的农业化肥、土壤有机氮、粪便和污水对硝酸盐污染比例分别为 14.6%、17.4% 和 68%; 襄汾段硝酸盐各污染来源的贡献比例为 25.5%、37.5% 和 37%; 河

表 4 硝酸盐端元组分 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分布范围(平均值 \pm 标准偏差)^[13,14]

Table 4 Distribution range of nitrate end component $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$

NO_3^- 端元	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^- / \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- / \text{‰}$
土壤氮	3.3 ± 1.0	1.7 ± 0.5
化肥	0.3 ± 3.0	1.7 ± 0.5
污水及粪便	11.3 ± 0.2	14.5 ± 1.8

津段硝酸盐各污染来源的贡献比例为 49.3%、28% 和 22.7%。不同的土地利用类型对硝酸盐来源贡献比有很大的区别。汾河下游的土地利用主要分为两种类型,分别为城镇用地和农业用地,在城镇用地中,粪便和污水是河流硝酸盐的主要污染源,在临汾段,可以看出临汾市来自于化肥、土壤氮、粪便和污水的比例分别为 9%、19% 和 72% (图 8),其次为赵城镇,农业化肥、土壤有机氮、粪便和污水对赵城镇的硝酸盐污染比例分别为 15%、27% 和 58%,在襄汾段,农业化肥、土壤有机氮和粪便及污水对襄汾的污染比例分别为 17%、25% 和 58%。在农业用地中,化肥的使用是硝酸盐污染的主要来源,如图 8 可以看出,在河津段,河津和入黄口的农业化肥占比很高,这主要是河津段周围都是农业用地,其中入黄口上游的万荣县是主要的农业县(图 2)。农业化肥、土壤有机氮和粪便及污水对河津的硝酸盐污染比例分别为 57.3%、30% 和 12.7%;对入黄口的污染比例分别为 56.6%、31.7% 和 11.7%;另外在河流的交汇处,农业化肥污染也占了较高的比例,其中涝河与浍河交汇处,农业化肥污染占比 37.4%,土壤有机氮污染占比 43.5%;浍河与汾河交汇处,农业化肥污染占比 45.4%,土壤有机氮污染占比 35.5%。

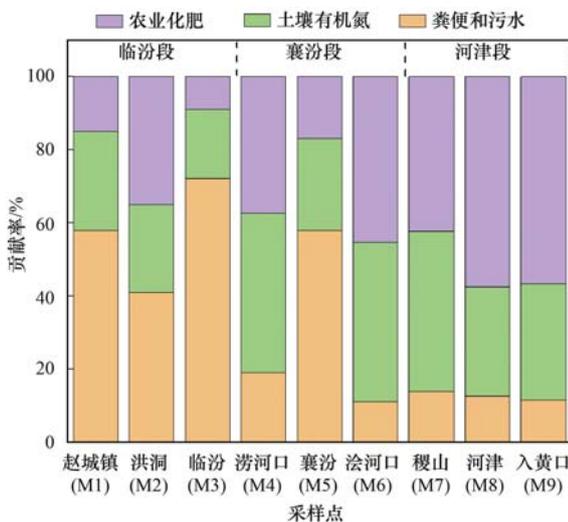


图 8 汾河下游硝酸盐污染源贡献率

Fig. 8 Contribution rate of nitrate pollution sources in the lower reaches of the Fenhe River

4 结论

(1) 汾河下游主要是以 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 等无机氮的形态存在为主,两种无机氮的含量有沿河流方升高的趋势,其中 NO_3^- -N 是河流水体中无机氮的主要存在方式,约占了 60%。77.8% 的水样中 NO_3^- -N 含量超出国家饮用水标准 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),对当地居民生活造成了极大的危害,氨氮浓度均高于 V 类水标准 ($\geq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),说明汾河下游无机氮污染严重。

(2) 在汾河下游的临汾、河津处,硝酸盐在水体中发生了硝化作用;稷山 (M7)、河津 (M8) 和入黄口 (M9) 水中溶解氧较低 (均低于 $3.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),水样中反硝化微生物检测量及丰度远高于其他水样,且 TN、 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 与反硝化细菌菌属有显著的关系,说明水体中发生了较明显的反硝化作用。

(3) 汾河下游 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 变化范围为 $3.45\text{‰} \sim 11.19\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的变化范围为 $-0.72\text{‰} \sim 3.17\text{‰}$ 。硝酸盐污染主要与沿岸土地利用类型有关,粪便和污水是汾河下游临汾段硝酸盐污染的主要来源,其比例分别为 68%;襄汾段硝酸盐污染来源主要是农业化肥、土壤有机氮、粪便和污水,其贡献比例为 25.5%、37.5%、37%;河津段硝酸盐污染来源主要为农业化肥,其贡献比例为 49.3%。

参考文献:

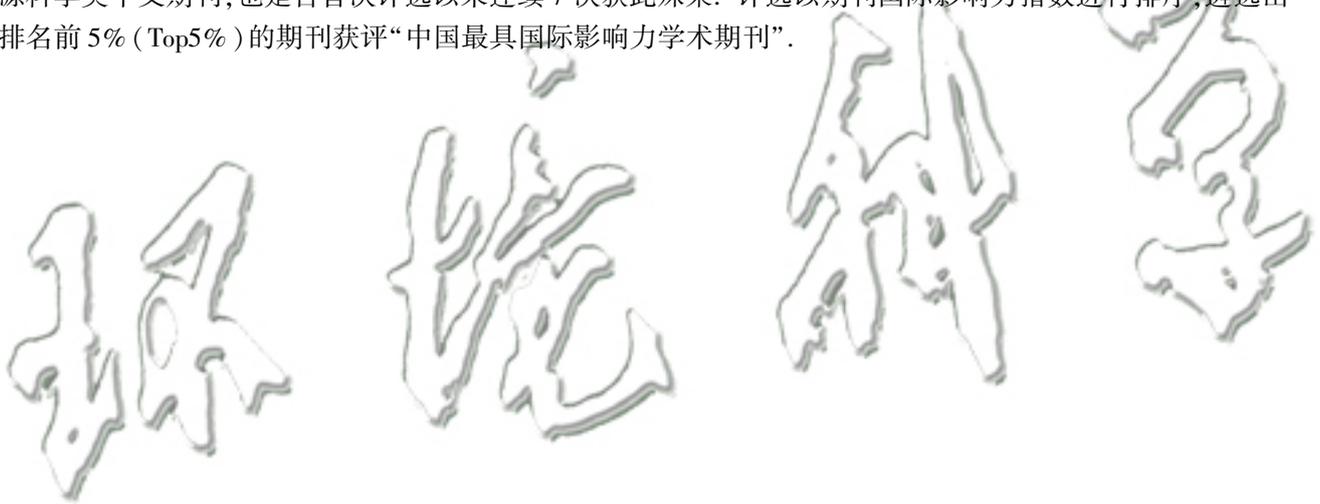
- [1] 陈惟财,陈伟琪,张璐平,等. 九龙江流域地表水中硝酸盐来源辨析[J]. 环境科学, 2008, 29(6): 1484-1487.
Chen W C, Chen W Q, Zhang L P, et al. Identifying sources of nitrate in surface water of Jiulong River Watershed [J]. Environmental Science, 2008, 29(6): 1484-1487.
- [2] Chang C C Y, Kendall C, Silva S R, et al. Nitrate stable isotopes: tools for determining nitrate sources among different land uses in the Mississippi River Basin [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 2002, 59(12): 1874-1885.
- [3] 吴登定,姜月华,贾军远,等. 运用氮、氧同位素技术判别常州地区地下水氮污染源[J]. 水文地质工程地质, 2006, 33(3): 11-15.
Wu D D, Jiang Y H, Jia J Y, et al. Analyses of pollution source of nitrogen in groundwater with $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in Changzhou [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2006, 33(3): 11-15.
- [4] Phillips D L, Koch P L. Incorporating concentration dependence in stable isotope mixing models [J]. Oecologia, 2002, 130(1): 114-125.
- [5] 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.
- [6] 张翠云,张胜,李政红,等. 利用氮同位素技术识别石家庄市地下水硝酸盐污染源[J]. 地球科学进展, 2004, 19(2): 183-191.
Zhang C Y, Zhang S, Li Z H, et al. Using nitrogen isotope

- techniques to identify the sources of the nitrate contamination to the groundwater beneath Shijiazhuang City[J]. *Advance in Earth Sciences*, 2004, **19**(2): 183-191.
- [7] 李清光, 王仕禄. 滇池流域硝酸盐污染的氮氧同位素示踪[J]. *地球与环境*, 2012, **40**(3): 321-327.
- Li Q G, Wang S L. Nitrogen and oxygen isotopic tracing of nitrate pollution in the Dianchi Lake Basin [J]. *Earth and Environment*, 2012, **40**(3): 321-327.
- [8] 金赞芳, 王飞儿, 陈英旭, 等. 城市地下水硝酸盐污染及其成因分析[J]. *土壤学报*, 2004, **41**(2): 252-258.
- Jin Z F, Wang F E, Chen Y X, *et al.* Nitrate pollution of groundwater in urban area[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, **41**(2): 252-258.
- [9] Widory D, Kloppmann W, Chery L, *et al.* Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2004, **72**(1-4): 165-188.
- [10] Seiler R L. Combined use of ^{15}N and ^{18}O of nitrate and ^{11}B to evaluate nitrate contamination in groundwater [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, **20**(9): 1626-1636.
- [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] 邢萌, 刘卫国, 胡婧. 汾河、潞河河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪[J]. *环境科学*, 2010, **31**(10): 2305-2310.
- Xing M, Liu W G, Hu J. Using nitrate isotope to trace the nitrogen pollution in Chanhe and Laohe River [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(10): 2305-2310.
- [13] 邢萌, 刘卫国. 汾河、潞河硝酸盐氮贡献比例——基于硝酸盐氮、氧同位素研究[J]. *地球环境学报*, 2016, **7**(1): 27-36.
- Xing M, Liu W G. Nitrate source proportional contributions in the Chanhe and Bahe rivers-using its isotopic ratios in combination with a Bayesian isotope mixing mode[J]. *Journal of Earth Environment*, 2016, **7**(1): 27-36.
- [14] Kohl D H, Shearer G B, Commoner B. Fertilizer nitrogen: contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed [J]. *Science*, 1971, **174**(4016): 1331-1334.
- [15] Hauck R D, Bartholomew W V, Bremner J M, *et al.* Use of variations in natural nitrogen isotope abundance for environmental studies; a questionable approach [J]. *Science*, 1972, **177**(4047): 453-456.
- [16] Burns D A, Kendall C. Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to differentiate NO_3^- sources in runoff at two watersheds in the Catskill Mountains of New York[J]. *Water Resources Research*, 2002, **38**(5): 9-1-9-11.
- [17] Chen F J, Jia G D, Chen J Y. Nitrate sources and watershed denitrification inferred from nitrate dual isotopes in the Beijiing River, South China[J]. *Biogeochemistry*, 2009, **94**(2): 163-174.
- [18] Xia Y Q, Li Y F, Zhang X Y, *et al.* Nitrate source apportionment using a combined dual isotope, chemical and bacterial property, and Bayesian model approach in river systems [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, **71**(1): 3-20.
- [19] 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.
- [20] 邢肖鹏, 薛鹏松, 冯民权. 汾河运城段段河水水质评价[J]. *水土保持通报*, 2011, **31**(2): 142-145.
- Xing X P, Xue P S, Fen M Q. Water quality evaluation on Yuncheng section of Fenhe river[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2011, **31**(2): 142-145.
- [21] Pardo L H, Kendall C, Pett-Ridge J, *et al.* Evaluating the source of streamwater nitrate using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in nitrate in two watersheds in New Hampshire, USA [J]. *Hydrological Processes*, 2004, **18**(14): 2699-2712.
- [22] Peterson B J, Fry B. Stable isotopes in ecosystem studies[J]. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 1987, **18**: 293-320.
- [23] Yang Y G, Xiao H L, Wei Y P, *et al.* Hydrologic processes in the different landscape zones of Mafengou River basin in the alpine cold region during the melting period [J]. *Journal of Hydrology*, 2011, **409**(1-2): 149-156.
- [24] Mosier A C, Francis C A. Denitrifier abundance and activity across the San Francisco Bay estuary [J]. *Environmental Microbiology Reports*, 2010, **2**(5): 667-676.
- [25] 王超, 单保庆. 子牙河水系水和沉积物好氧氨氧化微生物分布特征[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(12): 2943-2950.
- Wang C, Shan B Q. The distribution of aerobic ammonia oxidizing microorganisms in Ziya River, Haihe Basin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(12): 2943-2950.
- [26] 于洋. 北运河水体中氨氮的氧化过程及微生物响应特征[D]. 北京: 首都师范大学, 2012. 65-69.
- [27] 王春香, 刘常敬, 郑林雪, 等. 厌氧氨氧化耦合脱氮系统中反硝化细菌研究[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(7): 1878-1883.
- Wang C X, Liu C J, Zheng L X, *et al.* Denitrifying bacteria of anaerobic ammonium-oxidizing denitrifying system [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(7): 1878-1883.
- [28] Yang J K, Cheng Z B, Li J, *et al.* Community composition of nirS-type denitrifier in a shallow eutrophic Lake[J]. *Microbial Ecology*, 2013, **66**(4): 796-805.
- [29] Guo G X, Deng H, Qiao M, *et al.* Effect of long-term wastewater irrigation on potential denitrification and denitrifying communities in soils at the watershed scale [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(7): 3105-3113.
- [30] 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.
- [31] 卢丽, 李文莉, 裴建国, 等. 基于 IsoSource 的桂林寨底地下河硝酸盐来源定量研究[J]. *地球学报*, 2014, **35**(2): 248-254.
- Lu L, Li W L, Pei J G, *et al.* A quantitative study of the sources of nitrate of Zhaidi underground river in Guilin based on IsoSource [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2014, **35**(2): 248-254.
- [32] 陈法锦, 李学辉, 贾国东. 氮氧同位素在河流硝酸盐研究中的应用[J]. *地球科学进展*, 2007, **22**(12): 1251-1257.
- Chen F J, Li X H, Jia G D. The application of nitrogen and oxygen isotopes in the study of nitrate in rivers [J]. *Advances in Earth Science*, 2007, **22**(12): 1251-1257.
- [33] 康萍萍, 许士国, 禹守泉. 同位素溯源解析地下水对地下水氮分布影响[J]. *水资源保护*, 2016, **32**(5): 79-84, 90.
- Kang P P, Xu S G, Yu S Q. Analysis of influence of underground reservoir on nitrogen distribution through tracing of isotope source [J]. *Water Resources Protection*, 2016, **32**(5): 79-84, 90.

- [34] 吴文欢, 何小娟, 吴海露, 等. 运用氮、氧双同位素技术研究永安江硝酸盐来源[J]. 生态与农村环境学报, 2016, 32(5): 802-807.
Wu W H, He X J, Wu H L, *et al.* Identification of sources of nitrate in the Yongan River with isotopic technology[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2016, 32(5): 802-807.
- [35] Hopkins III J B, Ferguson J M. Estimating the diets of animals using stable isotopes and a comprehensive Bayesian mixing model [J]. PLoS One, 2012, 7(1): e28478.
- [36] Voss M, Deutsch B, Elmgren R, *et al.* Source identification of nitrate by means of isotopic tracers in the Baltic Sea catchments [J]. Biogeosciences, 2006, 3(4): 663-676.

《环境科学》连续 7 次荣获 “中国最具国际影响力学术期刊”称号

2018 年 12 月,中国学术期刊(光盘版)电子杂志社(CNKI)等机构发布“2018 中国最具国际影响力学术期刊”评选结果.《环境科学》荣获“2018 中国最具国际影响力学术期刊”称号,是唯一入选的环境科学与资源科学类中文期刊,也是自首次评选以来连续 7 次获此殊荣.评选以期刊国际影响力指数进行排序,遴选出排名前 5% (Top5%) 的期刊获评“中国最具国际影响力学术期刊”.



CONTENTS

Size Distributions of Different Carbonaceous Components in Ambient Aerosols	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, DONG Qun, <i>et al.</i> (3849)
Analysis of Air Pollution Characteristics and Meteorological Conditions in Zhengzhou from 2014 to 2017	GUO Meng-meng, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (3856)
Characteristics of Atmospheric PM _{2.5} Pollution and Its Influence on Visibility in Background Areas of Ji'nan	BIE Shu-jun, YANG Ling-xiao, CAO Ying, <i>et al.</i> (3868)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM _{2.5} During Winter in Liaocheng City	LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (3875)
Temporal-Spatial Characteristics and Variability in Aerosol Optical Depth over China During 2001-2017	LIU Hai-zhi, GUO Hai-yan, MA Zhen-feng, <i>et al.</i> (3886)
Spatial-Temporal Distribution of Absorptive Aerosols in the Yangtze River Delta	ZHAO Nan, CAO Fan-shi, TIAN Qing, <i>et al.</i> (3898)
Emission Characteristics of Chemical Composition of Particulate Matter from Coal-fired Boilers	YANG Yan-rong, ZHOU Xue-ming, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (3908)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM _{2.5} Near Highway	LI Xiao-bao, LIAO Zu-wen, ZHAO Hong, <i>et al.</i> (3916)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Heavy Metals in Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, GUO Jian-hui, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (3924)
Application of Test Method for Dust Suppression Efficiency of Wind Erosion Dust Suppressant	QIN Jian-ping, LI Bei-bei, YANG Tao, <i>et al.</i> (3935)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs in Printing Enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei	LIU Wen-wen, FANG Li, GUO Xiu-rui, <i>et al.</i> (3942)
Source Profiles of VOCs Associated with Typical Industrial Processes in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, WU Ke-ying, <i>et al.</i> (3949)
Characterization and Health Risk Assessment of Exposure to Odorous Pollutants Emitted from Industrial Odor Sources	MENG Jie, ZHAI Zeng-xiu, JING Bo-yu, <i>et al.</i> (3962)
Analysis of HONO Concentration and Source in Typical Rural Area of North China	WANG Yu-zheng, XUE Chao-yang, ZHANG Cheng-long, <i>et al.</i> (3973)
CO-SCR Performance and Mechanism over Co ₃ O ₄ Catalysts	ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, <i>et al.</i> (3982)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Seawater, Sediments, and Biological Samples from Jiaozhou Bay, China CUI Wen-jie, PENG Ji-xing, TAN Zhi-jun, <i>et al.</i> (3990)
Occurrence and Influencing Factors of Odorous Compounds in Reservoirs Used as Drinking Water Resources in Jiangsu Province SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4000)
Fluorescence Characteristics and Influencing Factors of Dissolved Organic Matter (DOM) in Water and Sediment of Urban Watershed: A Case Study of Xiaojia River in Ningbo City GAO Feng, SHAO Mei-ling, TANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4009)
Water Bloom Modified Sediment Nitrogen Transformation and Removal XIAO Lin, YANG Jia-yi (4018)
Applicability of Bioavailable Phosphorus in Sediments to Indicating Trophic Levels of Lakes and Reservoirs	LIU Hui, HU Lin-na, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (4023)
Analysis of Nitrate Pollution Sources in the Rainy Season of the Lower Fenhe River	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (4033)
Hydrochemical Characteristics and Evolution of Groundwater in the Kashgar Delta Area in Xinjiang	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (4042)
Community Diversity of Eukaryotic Nano-phytoplankton in Yellow Sea Using DNA Metabarcoding Technology Based on Multiple Amplicons ZHANG Li, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (4052)
Comparison of Functional Groups of Phytoplankton in FG, MFG, and MBFG; Taking Three Reservoirs as an Example in Guizhou Plateau	CHEN Qian, LI Qiu-hua, MA Xin-yang, <i>et al.</i> (4061)
Adsorption and Mechanism of Arsenic by Natural Iron-containing Minerals	SHAO Jin-qiu, WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4072)
Removal of Pb ²⁺ from Aqueous Solution by Magnesium-Calcium Hydroxyapatite Adsorbent	HE Hao, ZHU Zong-qiang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4081)
Intensified Electrosorption of Pb ²⁺ by 2,6-diaminoanthraquinone/Graphene Composite Electrode	JIN Sheng-yao, XIANG Yang, ZHANG Jun-yu, <i>et al.</i> (4091)
Experiment on Recovery of Phosphorus from Aqueous Solution by Calcium Doped Fe ₃ O ₄	BAI Run-ying, LIU Jian-ming, HAO Jian-feng, <i>et al.</i> (4098)
Removal of Microplastics by Different Treatment Processes in Shanghai Large Municipal Wastewater Treatment Plants	JIA Qi-long, CHEN Hao, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (4105)
Enhanced Nutrient Removal and Microbial Community Structure in a Step-feed A ² /O Process Treating Low-C/N Municipal Wastewater	RONG Yi, LIU Xiao-chai, HE Yin-xuan, <i>et al.</i> (4113)
Performances Analysis of an Upflow Anaerobic Filter for Domestic Sewage Treatment	YANG Zhong-qi, LIU Xiu-hong, LI Hai-xin, <i>et al.</i> (4121)
Electron Equilibrium Analysis of Integrated Autotrophic and Heterotrophic Denitrification Process Under Micro-aerobic Conditions	ZHANG Ruo-chen, CHEN Chuan, SHAO Bo, <i>et al.</i> (4128)
Pilot Study on Start-up and Stable Operation at Low Temperature Based on Denitrifying Phosphorus Removal	ZHANG Fan, YU De-shuang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4136)
Comparison of Polycaprolactone and Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate for Nitrogen Removal	YI Cheng-hao, QIN Wei, CHEN Zhan, <i>et al.</i> (4143)
Rapid Cultivation of Anaerobic Ammonium Oxidation Granular Sludge and Inhibition Kinetics of Granular Sludge	TANG Peng, YU De-shuang, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (4152)
Effect of Ca ²⁺ on the Nitrification Activity and the Flocculation and Sedimentation Performances of the Activated Sludge	ZHANG Lan-he, ZHAO Qian-nan, ZHANG Hai-feng, <i>et al.</i> (4160)
Recovery of Phosphorus in the Form of Struvite from the Anaerobic Fermentation Supernatant of Excess Sludge	CHANG Xiao, ZENG Wei, WANG Bao-gui, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Signal Molecule Combined with <i>Thiobacillus denitrificans</i> on Simultaneous Removal of Nitrogen and Sulfur	XU Jin-lan, CHEN Zi-wei, ZHANG Shao-feng, <i>et al.</i> (4177)
Bacterial Community Composition in Channel Sediment in Response to Mariculture Wastewater Drainage	HU Yue-hang, XUAN Li-xia, QIU Qiong-fen (4185)
Setup and Microbial Community Analysis of ANAMMOX System for Landfill Leachate Treatment Coupling Partial Nitrification-Denitrification Process ZHAO Qing, LIU Meng-ying, LÜ Hui, <i>et al.</i> (4195)
Effects of Rice Straw Addition on Methanogenic Archaea and Bacteria in Two Paddy Soils	BAO Qiong-li, WANG Feng-hua, BAO Wan-kui, <i>et al.</i> (4202)
Effect of Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions from Rice-Rapeseed Rotation in Cropland	CHEN Shi-jie, JIANG Chang-sheng, NI Xue, <i>et al.</i> (4213)
N ₂ O Emissions from a Tea Field with Deep Application of Nitrogen Fertilizer and Intercropping with White Clover	LÜ Tian-xin, WU Yan-zheng, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (4221)
Distribution and Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) in Three Gorges Reservoir and Downstream River	CHENG Fang, DING Shuai, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (4230)
Synergy of Algal Sedimentation and Sediment Capping for Methane Emission Control in Bloom Waters	ZHU Lin, YU Jiang-hua, SHI Wen-qing, <i>et al.</i> (4238)
Impact of Newly Build Lead-Acid Battery Agglomeration Area on the Surrounding Soil Environment; A Study Based on the Spatial Characteristics of Heavy Metals DING Ya-li, LIAO Min, FANG Zhi-ping, <i>et al.</i> (4244)
Effects of Amendments with Different C/N/P Ratios on Plant and Soil Properties of a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, PENG Xi-zhu, <i>et al.</i> (4253)
Derivation of the Thresholds of Available Concentrations of Heavy Metals in Soil Based on Agricultural Product Safety	ZHANG Yun-hui, DU Ping, HE Ying, <i>et al.</i> (4262)
Content of Soil Phytolith-Occluded Organic Carbon in Different Land Use Patterns in Jinyun Mountain	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (4270)
Influence of Land Use Change on Litter and Soil C, N, P Stoichiometric Characteristics and Soil Enzyme Activity in Karst Ecosystem, Southwest China TIAN Jing, SHENG Mao-yin, WANG Pan, <i>et al.</i> (4278)
Effect of Conditioning Agent Combined with Flooding Measures on Absorption and Accumulation of Cadmium in Rice	PENG Ou, LIU Yu-ling, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (4287)
Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuoguo	CHEN Yang, YIN Hong-ling, WU Di, <i>et al.</i> (4295)