

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2016.0449

陈能汪,董虹佳,鲁婷,等.2017.厦门湾流域河流氮污染综合溯源与水体达标策略[J].环境科学学报,37(6):2031-2039

Chen N W, Dong H J, Lu T, et al. 2017. Tracking nitrogen pollutants in Xiamen coastal river via multiple techniques and strategy of water quality management[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 37(6): 2031-2039

厦门湾流域河流氮污染综合溯源与水体达标策略

陈能汪^{1,*}, 董虹佳¹, 鲁婷¹, 颜秀丽², 余丹¹, 黄歆宇³

1. 厦门大学环境与生态学院,福建省海陆界面生态环境重点实验室,厦门 361102

2. 厦门大学海洋与地球学院,近海海洋环境科学国家重点实验室,厦门 361102

3. 厦门市环境保护局海沧分局,厦门 361026

收稿日期:2016-10-25 修回日期:2016-12-01 录用日期:2016-12-01

摘要:全球变化背景下海岸带地区面临多种环境压力,快速城镇化和人类活动导致河流与海湾营养盐污染和富营养化问题加重,污染溯源是水体达标方案编制与实施的重要环节.兼顾科学性与操作性,本文基于综合溯源思路,以厦门湾河流为例,于水质较差的枯水期开展水系沿程梯度调查,进行氮的生物地球化学过程解析,结合硝酸盐氮氧双位素及土地利用统计分析,探明氮污染关键源区和氨氮超标成因.结果表明,研究区 63% 的站位水中氨氮占无机氮的 50% 以上,沿下游方向氨氮污染加重,且与城镇与农村宅基地、渔塘的面积占比均呈正相关.土壤氮、粪肥及污水和化肥贡献了硝酸盐 89%~91% 的来源.最后,提出了污染减排(控源)、生态修复(增容)、以海定陆(统筹)的水体达标策略,为我国水污染防治与管理提供方法示范.

关键词:氮污染;溯源;同位素分析;水质管理;海湾河流

文章编号:0253-2468(2017)06-2031-09 中图分类号:X522 文献标识码:A

Tracking nitrogen pollutants in Xiamen coastal river via multiple techniques and strategy of water quality management

CHEN Nengwang^{1,*}, DONG Hongjia¹, LU Ting¹, YAN Xiuli², YU Dan¹, HUANG Xinyu³

1. Fujian Provincial Key Laboratory for Coastal Ecology and Environmental Studies, College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102

2. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361102

3. Haicang Branch of Xiamen Environmental Protection Bureau, Xiamen 361026

Received 25 October 2016; received in revised form 1 December 2016; accepted 1 December 2016

Abstract: Global change has imposed multiple environment stresses on coastal waters. Rapid urbanization and increasing human perturbation resulted in severe nutrient loadings followed by eutrophication in coastal waters. Therefore source identification and tracking become critical for water quality management. Based on its feasibility, here we conducted a case study for Xiamen coastal river, in order to track possible nitrogen pollution sources. Water quality was measured in the whole river during dry season, in order to explore the biogeochemical processes of nitrogen. With dual isotopic techniques ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) and statistical information of land uses, we identified the key source of nitrogen pollutants, and clarified the causes leading to ammonium levels of exceeding standards. Current results show that ammonium was the dominant form (>50%) of dissolved inorganic nitrogen at 63% sampling sites. Ammonium concentration increased along river downward and significantly correlated with the areal proportion of built/residence lands and aquaculture ponds in associate catchment. Soil organic nitrogen, manure and sewage, and synthetic fertilizer contribute 89%~91% of nitrate sources. Therefore, we proposed that nitrogen emission abatement, ecological restoration and integrated sea-land management should be considered together for improving water quality management. This study provides an important reference for national water pollution control and management.

Keywords: nitrogen pollutants; source tracking; isotopic analysis; water quality management; coastal water

基金项目: 国家重点研发计划(No.2016YFC0502901);国家自然科学基金(No.41676098)

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2016YFC0502901) and the National Natural Science Foundation of China(No.41676098)

作者简介: 陈能汪(1976—),男,教授; * 通讯作者(责任作者),E-mail: nwchen@xmu.edu.cn

Biography: CHEN Nengwang (1976—), male, professor; * Corresponding author, E-mail: nwchen@xmu.edu.cn

1 引言(Introduction)

海陆界面是人口密集、经济活跃、对全球变化敏感的区域,特别是处于新型城镇化的海湾流域,面临农业集约化生产、人口快速增长、生态环境破坏、复合污染增加等多重压力。土地利用/覆被急剧变化和大量的营养盐流失进入水体,引起水质恶化和生物多样性降低(Weijters *et al.*, 2009)。河流携带大量的营养盐入海可导致海湾富营化、有害藻华、低氧区形成等负面生态效应(Chen *et al.*, 2012; Paerl, 2006)。水体中氮主要包括有机氮、氨氮、亚硝酸盐和硝酸盐等形态,其中,氨氮从“十二五”规划起列入我国水污染减排的约束性指标,要求实施氨氮污染总量控制和达标排放。过去几年,各级政府投入巨资,尝试通过水污染治理解决水质问题。然而,全国范围内河流氨氮和海洋无机氮仍然普遍超标。2015年4月国务院公布《水污染防治行动计划》(简称《水十条》),2016年6月国家环境保护部印发《关于强化水体达标方案编制实施工作的通知》,要求各级政府针对未达标水体编制达标方案。水质超标是环境保护与社会经济发展不尽协调的结果,水体达标是一个系统性工作,单就点源达标排放和几个工程项目无法从根本上解决水质问题。科学编制水体达标方案,需要在流域尺度上开展系统分析,识别污染源,诊断水质未能达标的成因与机制,才能科学高效地加以防治。其中,污染溯源是水体达标的核心环节,也是水体达标方案编制和科学施治的基础。

地表水氮的来源很多,其中最受关注的是硝酸盐污染的溯源。Kohl等(1971)首次利用硝酸盐氮同位素评估了农用化肥对河流硝酸盐的影响。近年来,稳定氮同位素方法已在河流污染溯源上得到广泛应用(肖化云等, 2004; 邢萌等, 2010)。由于不同硝酸盐来源的氮同位素比值有重叠现象,近年来人们开始采用氮氧双同位素方法和端元混合模型,以更准确地判断硝酸盐的来源并研究其生物地球化学过程(Anisfeld *et al.*, 2007; Chang *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2012; Deutsch *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2010; Mayer *et al.*, 2002; Xue *et al.*, 2014; Yue *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2014; Zhi *et al.*, 2016)。但利用氮氧同位素定量各种硝酸盐来源比例的研究还不多(徐志伟等, 2014),且无法直接指示氨氮超标的原因。国内外已有不少学者利用模型研究氮污染的产生与输出,进而分析氮污

染来源与贡献。利用 HSPF、SWAT 等机理模型和基于经验统计与过程相结合的 SPARROW 模型(吴在兴等, 2010),可模拟分析流域氮的产生和输移,但其缺点是模型结构相对复杂,相关参数资料不易获取,专业性较强,难以在水质管理实践中推广使用。另外,根据产排污系数和入河系数量化氮污染负荷的方法在操作上较为简便,但系数的取值误差大,且污染负荷以行政区为统计单元,难以与断面水质建立输入响应关系。亦有学者为衔接子流域分区和行政区管理边界,基于广义流域负荷模型(GWLF)、净氮负荷输入系统(NANI)和 GIS 空间分析技术,尝试面向行政区的总氮污染源解析(李国光等, 2014)。从水体达标的角度,需要了解流域社会经济、水环境、水资源与水生态条件及其空间关系,掌握水体中氮的浓度、形态分布和迁移转化规律,进而分河段(控制单元)判别氮污染的主要来源,为水质的精细管理和责任落地提供依据。

为满足海湾河流水体达标和海陆统筹的水环境保护重大需求,溯源方法应兼具科学性与操作性。本文以厦门马銮湾流域主要河流——过芸溪为例,基于综合溯源提出水体达标策略。全水系分河段调查研究氮的形态分布和迁移转化规律,解析河流氮的生物地球化学过程,采用硝酸盐氮氧双同位素端元混合模型评估其来源及贡献,利用 GIS 技术分析土地利用与水质(各形态氮的浓度)的空间关系,分河段判别氮污染的主要来源及机制,进而讨论海湾河流水体达标应遵循的策略,为我国水污染防治与管理提供科学依据与案例示范。

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 研究区概况

过芸溪位于厦门市海沧区西北部,呈“Y”字结构,由3条支流(支流1、2、3)组成并汇入马銮湾。干流(此处含支流1)全长约15 km,流域面积43.5 km²,涉及8个行政村和6个自然村,人口6.2万。流域内多低山丘陵,地势呈西北向东南倾斜。属于亚热带海洋季风气候,年均气温21℃,年降雨量1350~1500 mm。过芸溪90%保证率最枯月平均流量约0.8 m³·s⁻¹。近年来,河流氨氮浓度时常超过地表水环境质量标准(GB3838-2002)Ⅳ类水质(水环境功能区划要求)。

2.2 样品采集与实验分析

沿过芸溪3条支流从下游到上游沿程设置19个站位(编号分别是A1~A9、B1~B7、C1~C3),其

中,支流 1 和支流 2 为主要支流,也是本文分析的重点;另加设 5 个排污口站位 (AP1、AP2、AP3、BP1、BP2),分析沿岸污水输入的影响.通常枯水期营养盐浓度高,水质超标严重,样品具代表性.因此,本研究于 2015 年 11 月 6 日(枯水期间)进行采样,采样前 1 个月内无降雨,河流流量较小(基流).用 2.5 L 有机玻璃采水器采集水样(0.5 m 或 1/2 水深),装于 500 mL 聚乙烯瓶,置于带冰保温箱冷藏.利用 WTW 多参数水质仪(Multi 3430)原位测定 pH、DO、水温、电导率等.

水样当天带回实验室,经 GF/F 膜过滤(预先 450 °C 灼烧 4 h),收集滤液用于测定营养盐和硝酸盐氮氧同位素(其中 14 个站位),滤膜上颗粒用于测定总悬浮颗粒物(TSM)和叶绿素 a(Chl-a).实验简述如下:①营养盐:采用 AA3 营养盐自动分析仪(德国 Bran+Luebbe 公司)测定各形态氮(NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N)浓度;经碱性过硫酸钾消解后同 NO₃⁻-N 方法测定溶解态总氮(DTN);最后可得溶解无机氮(DIN=[NH₄⁺-N]+[NO₃⁻-N]+[NO₂⁻-N])和溶解有机氮(DON=DTN-DIN);NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 检测限分别为 0.01、0.01 和 0.001 mg·L⁻¹(以 N 计),10% 样品平行测试误差 < 5%.②硝酸盐氮氧同位素:利用缺乏 N₂O 还原酶的反硝化细菌(*Pseudomonas aureofaciens*)将水样中的 NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N(NO_x)转化为 N₂O 气体,通过 GasBench II-IRMS(Thermo Scientific DELTA V advantage)测定 N₂O 的氮氧同位素,再经过氮同位素标准曲线校正后,得到水样中 NO_x 的氮氧同位素(Casciotti *et al.*, 2002; Sigman *et al.*, 2001).δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 测定精度分别为 0.2‰ 和 0.5‰.实测样品中,NO₃⁻-N 占 NO_x 的 80% 以上,下文描述时用 NO₃⁻-N 代替 NO_x.③TSM:过滤水样后的滤膜置于 105 °C 烘箱中烘干至恒重,称重得到总悬浮颗粒质量,根据对应过滤体积计算 TSM.④叶绿素 a:另取一定体积水样经 GF/F 膜过滤,滤膜用 90% 丙酮萃取后用 Turner 荧光计测定(Parsons *et al.*, 1984).

2.3 数据处理与统计

利用 Parnell 等(2010)开发的 SIAR 混合模型,计算相关端元(来源)对河流 NO₃⁻-N 的贡献比例及其概率分布,具体见式(1).本文考虑大气沉降、土壤氮、化肥、粪肥及污水等 4 个端元,其氮、氧同位素组成参考报道值(邢萌等, 2016).假设式(1)中的分馏因子 $c_{jk} = 0$,即假设河水中不存在微生物反硝化作

用,根据测定的河水 δ¹⁵N 和 δ¹⁸O,利用 R 语言软件中的 SIAR 程序包计算不同端元的贡献比例.

$$\begin{cases} X_{ij} = \sum_{k=1}^k p_k (c_{jk} + s_{jk}) + \varepsilon_{ij} \\ s_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2) \\ c_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2) \\ \varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_j^2) \end{cases} \quad (1)$$

式中, X_{ij} 是第 i 个混合物的 j 同位素值, $i = 1, 2, 3 \dots N$, $j = 1, 2, 3 \dots J$; S_{jk} 是第 k 个端元的 j 同位素值 ($k = 1, 2, 3 \dots K$); μ_{jk} 为平均值; ω_{jk} 为标准偏差; p_k 为端元 k 的贡献比例; c_{jk} 是端元 k 在 j 同位素上的分馏因子; λ_{jk} 为分馏因子的平均值; τ_{jk} 为标准偏差; ε_{ij} 为剩余误差,代表不同单个混合物之间未能确定的变量,其平均值为 0,标准偏差为 σ_j .

此外,利用遥感目视解译和 GIS 软件获得过芸溪流域土地利用分布及面积,运用 SPSS 软件进行监测点水质参数与对应汇水区土地利用占比(某类土地利用面积占总汇水面积的比例)相关分析.综合各类信息,分析过芸溪氮污染关键源区及氮氮超标成因.

3 结果(Results)

3.1 河流理化参数空间分布特征

过芸溪两主要支流的理化参数在沿程上有明显变化(图 1).支流 2 的 DO、Chl-a 含量和 pH 值(数

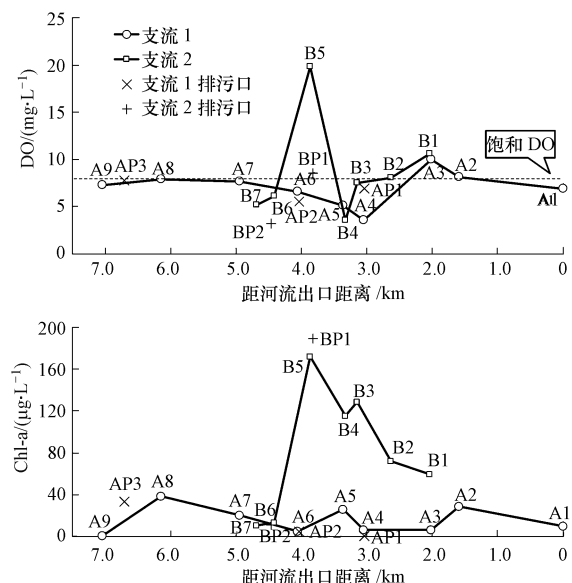


图 1 过芸溪两支流溶解氧和叶绿素 a 沿程变化

Fig.1 Spatial variation of DO and Chl-a along the two tributaries of Guoyun River

据未显示)总体高于支流1,支流2的B5站点(库塘)的DO出现异常高值($>15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),支流1中游和支流2的多数站点呈耗氧状态.支流2及支流3(数据未显示)的Chl-a含量($10.46\sim 172.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)远远高于支流1($0.93\sim 38.74\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$);排污口BP1出现Chl-a异常高值($189.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).所有站点pH值范围为6.63~9.97.支流1的电导率为 $5\sim 1532\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;支流2为 $127\sim 300\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,在中上游段较为平稳,在A3站点(支流2汇入)后沿下游方向陡升;支流3的电导率为 $206\sim 300\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

3.2 河流不同氮形态浓度及其沿程变化

由图2可知,2条主要支流中各形态氮浓度范围分别是: $\text{NH}_4^+\text{-N}$ $0.19\sim 10.99\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ $0.003\sim 0.670\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ $0.03\sim 2.23\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DIN $0.57\sim 11.70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DON $0.92\sim 3.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DTN $1.83\sim 14.71\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.支流2的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度高于支

流1,特别是中下游段,且多个站点 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度超过国家地表水环境质量标准(GB3838—2002)IV类标准限值($1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),支流1超标0.31~2.01倍,支流2超标0.51~3.55倍.此外,支流2的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和DON浓度也显著高于支流1.各形态氮浓度在两支流上沿程变化趋势不尽一致(图2), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度在支流1表现为沿下游方向有所上升,而支流2则相反; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度在两支流均沿下游方向有所抬升;DTN的沿程变化与DIN类似,且在下游浓度有所抬升.受排污口影响,沿程水质呈现波动特征.支流1(A3)汇水面积是支流2(B1)的1.4倍,根据汇流后(A2)电导率的变化(假设仅受混合影响)推算,支流1的流量是支流2的1.5倍.因此,支流2汇入支流1(干流)后会产生一定的稀释效应,如图2所示,A2站各项氮(除DON)的浓度介于A3站和B1站之间,且主要受支流2影响.

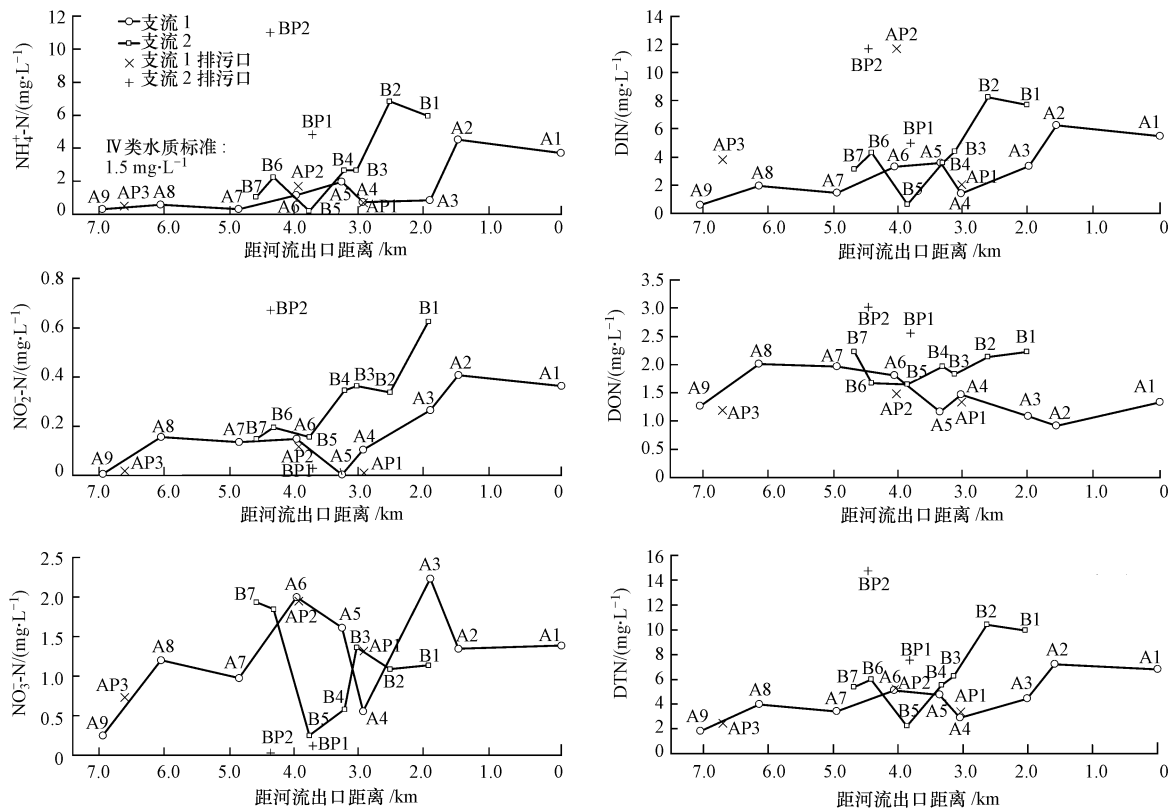


图2 过芸溪两支流营养盐氮分形态浓度沿程变化

Fig.2 Spatial variation of nitrogen concentrations along the two tributaries of Guoyun River

两主要支流水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 占DIN的比例较高(63%的站点 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 占比高于50%).DIN与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 存在显著正相关($r=0.970, p<0.01$),表明大部分站点的DIN浓度受 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 控制.此外,支流3的各形

态氮浓度分别为: $\text{NH}_4^+\text{-N}$ $1.90\sim 5.07\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ $1.65\sim 1.80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DIN $3.65\sim 6.98\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DON $1.49\sim 3.22\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DTN $5.14\sim 10.19\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.3 硝酸盐氮氧双同位素与端元贡献

河流站位及污水口水样硝酸盐氮氧同位素组成汇总于图 3.大部分站位落在粪肥及生活污水、土壤有机氮的特征值区间.值得注意的是,大部分氮氧同位素值都落在反硝化趋势线以下(除了 A9 和 B7),且所有站位 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均处于可能受硝化作用影响的范围($-10\text{‰}\sim 15\text{‰}$).这暗示了硝化作用可能在各个河段普遍存在,又进一步排除了水体的反硝

化作用(A9 和 B7 除外),传统观点认为水体反硝化作用通常在 $\text{DO} < 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时或在沉积物中发生(Kendall, 1998).利用 SIAR 模型得出,在 95% 的统计概率下,支流 1 的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 来源贡献比例是:土壤氮 33.6%,粪肥及污水 30.3%,化肥 27.5% 和大气沉降 8.6%;支流 2 的来源贡献比例是:土壤氮 32.8%,化肥 29.4%,粪肥及污水 27.1% 和大气沉降 10.7% (图 4).

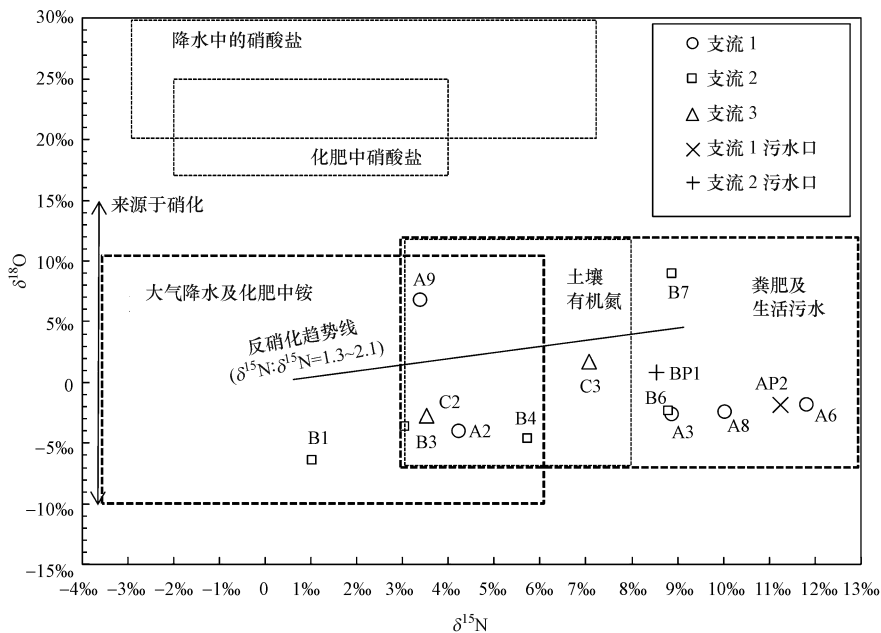


图 3 典型硝酸盐端元组分氮氧同位素比值范围及过芸溪水中硝酸盐氮氧同位素分布(注:粪肥及生活污水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 是 $3\text{‰}\sim 17\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 是 $-7\text{‰}\sim 12\text{‰}$ (徐志伟等, 2014);土壤有机氮的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 是 $3\text{‰}\sim 8\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 是 $-7\text{‰}\sim 12\text{‰}$ (徐志伟等, 2014;Delconte et al., 2014);大气降水及化肥中铵盐的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 是 $-4\text{‰}\sim 6\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 是 $-10\text{‰}\sim 10\text{‰}$ (徐志伟等, 2014);化肥中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 是 $-2\text{‰}\sim 4\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 是 $17\text{‰}\sim 25\text{‰}$ (徐志伟等, 2014;Nestler et al., 2011);降水中的硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 是 $-3\text{‰}\sim 7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 是 $20\text{‰}\sim 90\text{‰}$ (徐志伟等, 2014);由硝化作用产生的硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 是 $-10\text{‰}\sim 15\text{‰}$ (Kendall, 1998))

Fig.3 General nitrate source fingerprints in a diagram of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values and those observed in the Guoyun River

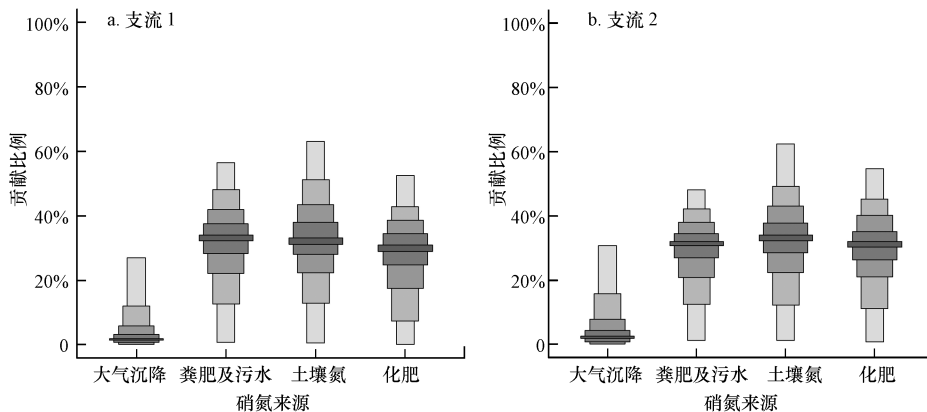


图 4 利用 SIAR 模型计算的 4 种端元对于过芸溪两支流硝态氮的贡献比例(图中箱线图按颜色由浅到深分别表示 5%、25%、50%、75%、95% 概率下的比例)

Fig.4 SIAR model estimated proportional contribution of four nitrate sources in the two tributaries of Guoyun River

3.4 土地利用与水质关系

$\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度与相应汇水范围内土地利用占比有一定的关系(图 5). 支流 1 的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度与城镇及农村用地占比呈显著正相关($r=0.966, p<0.01$), 支流 2 的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度与该项占比相关性不显著($r=0.709, p=0.075$); 两支流的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度均与鱼塘面

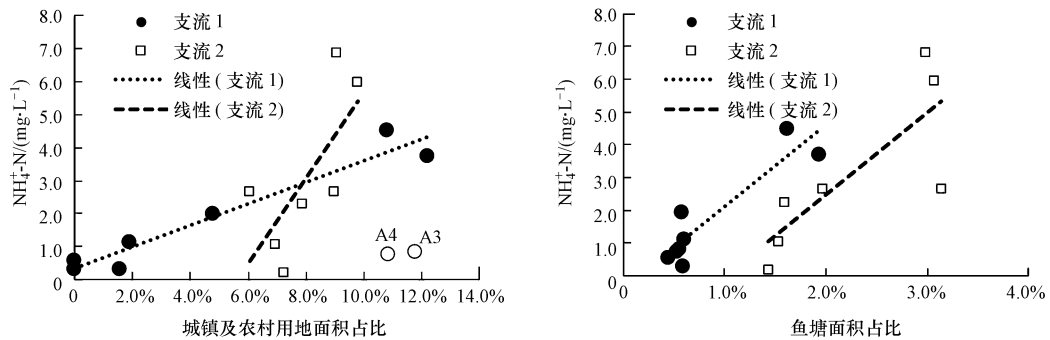


图 5 过芸溪氨氮浓度与汇水区土地利用面积占比的相关关系(A3 与 A4(空心点)受日月谷温泉水排放影响,在相关分析中剔除)

Fig.5 Relationship between ammonium concentration and land use proportion in associate catchment in the Guoyun River

4 讨论(Discussion)

4.1 河流氮污染特征与水质超标诊断

地表水中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 主要来源于陆源污染(赵志瑞等, 2013), 过芸溪 $\text{NH}_4\text{-N}$ 占 DIN 的比例远远高于 $\text{NO}_3\text{-N}$ 占比, 且从上游到下游波动上升, 说明该河流沿程吸纳了大量含高氨氮的污水. 支流 1 的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度与城镇及农村用地面积占比、鱼塘面积占比呈显著正相关, 与林地面积占比呈显著负相关, 说明其主要受生活污水和鱼塘养殖污水排放影响; 支流 2 的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度与鱼塘面积占比呈显著正相关, 说明养殖污水污染对其水质影响较大. 支流 2 (也受支流 3 汇入影响) 的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度总体上高于支流 1, 超标站位多, 相应的超标倍数也更大, 其氨氮污染程度比支流 1 严重. 图 1 显示了支流 2 的 B5 (库塘) 及其下游站位的 DO 值和 Chl-a 值保持在较高水平, 说明采样期间该河段处于藻华前期. 5 个站位(B1~B5)的 Chl-a 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 呈显著负相关($p<0.01$), 说明藻类吸收降低了水中氨氮浓度. 然而, 生物吸收并没有改变 DIN 向下游上升的趋势, 高污染河流氮的浓度变化主要受控于沿岸污染输入和累积. 若藻华暴发后, 藻类将死亡降解并消耗大量 DO 值(Huang *et al.*, 2003; 谢群等, 2009; Ni *et al.*, 2016).

对比沿程相邻站位各形态氮浓度的变化幅度

积占比呈显著正相关(支流 1: $r=0.916, p<0.01$; 支流 2: $r=0.801, p<0.05$). 此外, 支流 1 的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度还与林地面积占比呈显著负相关($r=-0.667, p<0.05$); 而两支流的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度与各类土地利用类型占比不存在相关关系.

与方向(表 1), 发现 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除量大于 $\text{NO}_3\text{-N}$, 而在二者浓度同时增加的河段, $\text{NO}_3\text{-N}$ 增幅大于 $\text{NH}_4\text{-N}$, 推断河流硝化作用较强烈, 尤其是支流 1. 已有研究表明, 流经耕地和城镇建设用地的河段, 可能由于地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的输入导致河流 $\text{NO}_3\text{-N}$ 增加(Zhang *et al.*, 2014), 而大气沉降并不是这类河段 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的主要来源(Mayer *et al.*, 2002). 河流 DO 值沿程微降或者不降反升(表 1), 而现场观察到河床硬质化、沉积物少, 说明该河流环境条件(没有缺氧)不利于厌氧反硝化脱氮, 此推论与硝酸盐氮氧双同位素溯源结果一致(图 3). 农田含氮化肥也会随地表或地下径流进入河流. 支流 1 和支流 2 中下游(A1~A4, B1~B5)的 $\text{NO}_2\text{-N}$ (硝化或反硝化的中间产物)浓度沿程逐步上升, 同时 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度也大多呈上升趋势, 推测随着富含氨氮的污水汇入, 河流氨氧化作用(硝化第一步骤)较强而亚硝酸盐氧化(硝化第二步骤)较弱, 造成 $\text{NO}_2\text{-N}$ 在水中累积.

硝酸盐氮氧双同位素溯源结果(图 3)表明, 过芸溪大部分站位的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 主要来源于土壤有机氮、粪肥及生活污水、化肥. 土壤有机氮对二条主要支流的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 来源贡献稍高于粪肥及生活污水比例(图 4). 含氮化肥、养殖粪肥及生活污水有相当一部分进入土壤系统, 进而产生大量 DON 又随地表或地下径流排入河段(Mayer *et al.*, 2002), 也可能与该地区水

表 1 过芸溪沿程 DO 与氮的变化幅度及推断的主要来源和转化过程

Table 1 Change of DO and nitrogen forms by river channel segment and inferred major source and biogeochemical processes

区间	变化幅度/(mg·L ⁻¹)							临岸土地利用分布	可能的来源与转化过程
	DO	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	DIN	DON	DTN		
A9~A8	↑0.59	↑0.27	↑0.15	↑0.96	↑1.37	↑0.75	↑2.13	鱼塘、耕地、林地	污水、硝化、同化
A8~A7	↓0.21	↓0.26	↓0.02	↓0.24	↓0.51	↓0.05	↓0.57	鱼塘密度变小,耕地	河水混合稀释、硝化、氨化
A7~A6	↓1.11	↑0.82	↓0.01	↑1.03	↑1.86	↓0.15	↑1.71	少量鱼塘,耕地、道路	反硝化、氨化、硝化
A6~A5	↓1.46	↑0.83	↓0.147	↓0.38	↑0.30	↓0.65	↓0.35	农村宅基地、城镇建设用地、耕地	氨化、吸纳污水、颗粒吸附沉降或植物吸收
A5~A4	↓0.31	↓1.22	↑0.107	↓1.06	↓2.18	↑0.31	↓1.87	农村宅基地、温泉	同化、硝化、颗粒吸附沉降,厌氧氨氧化
A4~A3	↑6.39	↑0.08	↑0.16	↑1.67	↑1.92	↓0.39	↑1.53	城镇建设用地、鱼塘	吸纳污水、硝化、DON 氧化分解、氨化
A3~A2	↓1.84	↑3.68	↑0.14	↓0.88	↑2.94	↓0.16	↑2.78	与支流 2 汇合	河水混合、氨化、硝化,颗粒物吸附沉降或植物吸收
A2~A1	↓1.28	↓0.79	↓0.05	↑0.04	↓0.79	↑0.41	↓0.39	鱼塘、耕地、农村宅基地	氨化、硝化、同化、吸附沉降
B7~B6	↑0.88	↑1.21	↑0.04	↓0.09	↑1.17	↓0.55	↑0.61	农村宅基地、耕地	吸纳污水、氨化、反硝化
B6~B5	↑13.74	↓2.07	↓0.03	↓1.59	↓3.70	↓0.03	↓3.72	过坂水库	水库自净稀释、颗粒吸附沉降或植物吸收、氨化、硝化
B5~B4	↓16.40	↑2.46	↑0.18	↑0.33	↑2.98	↑0.32	↑3.29	养鸭场、鱼塘、城镇建设用地	吸纳污水、硝化
B4~B3	↑3.99	↑0.02	↑0.02	↑0.77	↑0.81	↓0.13	↑0.68	城镇建设用地	混合累积、氨化
B3~B2	↑0.53	↑4.15	↓0.02	↓0.27	↑3.85	↑0.30	↑4.16	城镇建设用地、农村宅基地	同化、吸纳污水、颗粒吸附沉降或植物吸收
B2~B1	↑2.52	↓0.88	↑0.29	↑0.05	↓0.53	↑0.20	↓0.45	农村居住区、耕地,少量鱼塘	硝化、同化、稀释,颗粒吸附沉降或植物吸收

注: ↑和 ↓表示区段各指标的增减幅度;可能的来源与转化过程中,粗体代表有比较明确的推论。

土流失较严重有关。在硝化过程中,氨氮被氧化成 NO₃⁻-N,其氮氧同位素比值有变轻趋势(Kendall, 1998; Zhang *et al.*, 2014)。过芸溪沿下游方向硝酸盐氮氧同位素总体有降低趋势(图 4),这进一步推断河流存在明显的硝化作用。大部分站位硝酸盐氮氧同位素值在反硝化趋势线以下(图 3),显示河流内部反硝化作用不明显,主要是由于水中 DO 均大于 2 mg·L⁻¹(图 1),河道硬质化、沉积物少。反硝化信号不明朗还与较低的同位素富集因子及沿岸不同来源硝酸盐的混合有关(Mayer *et al.*, 2002; Xue *et al.*, 2014)。越来越多的证据表明,除了传统认为的厌氧反硝化,环境中可能存在好氧反硝化作用,特别是在氨氮较高的水体,有可能会发生硝化-反硝化的耦合作用(Robertson *et al.*, 1984; 信欣等, 2014)。今后应综合异养硝化、好氧反硝化菌和好氧反硝化速率的直接测定加以证实。需要注意的是,SIAR 模型的结果只是对某站位一个特定时间段贡献比例的估计,氮在流域内的各种循环转化可造成复杂的同位素分馏效应,因此,各端元贡献比例存在一定的不确定性。

4.2 关键源区识别与水体达标策略

综合河流氮形态分布及转化过程、土地利用与水质关系和硝酸盐氮氧双同位素溯源的相关信息,可基本探明过芸溪氮污染关键源区及氨氮超标的主要原因(图 6)。过芸溪氮污染主要来自于面源污染,其中,生活污水和养殖废水占主导,农田排水占较小的比例,污染较重的河段位于支流 1 和支流 2 的下游段。支流 1 上游段周边分布有大量鱼塘和大面积耕地,氮污染主要来自养殖废水和农田排水;中游段城镇建设用地和农村宅基地的比例增大,生活污水影响加重;下游段主要流经鱼塘和耕地,养殖废水和农田排水占主导。支流 2 上游段流经农村和耕地,氮污染主要是生活污水和农田排水,而中下游段流经养鸭场和鱼塘,养殖废水大量增加。支流 3 也吸纳了大量的生活污水、养殖废水和部分农田排水。

针对过芸溪氮污染关键源区的空间分布和河道硬质化特征(自净能力弱),建议采取“污染减排(控源)、生态修复(增容)、以海定陆(统筹)”的水体达标策略:①分支流分河段治理,从源头上控制污染排放。支流 1 上游和下游、支流 2 与支流 3 的中

下游应清退养殖场所或通过整治实现养殖污染零排放;支流1中游、支流2和支流3的上游要重点控制农村生活污染,并通过“多规合一”,优化产业结构布局,做好环境功能区划、土地利用规划和城市总体规划的融合与衔接;②重构流域水系生态廊道,提高水质净化能力和环境容量.连通现有水塘、湿地和河流,硬质化河道进行生态化改造,沿岸设置植被缓冲带,恢复水-土-泥体系和生物多样性高的河

流自然生态.③以海定陆,海陆统筹管理.近期以海水无机氮达标要求和海洋生态保护为目标导向,在重要界面(主要支流汇入、行政区交界及河流-河口断面)建立水质水量的长期监测网络,加强流域水质的动态监控,为厦门湾城市群水环境保护与生态安全保障提供科学数据,同时推进环保、水利、海洋跨部门测管协同机制的建立.

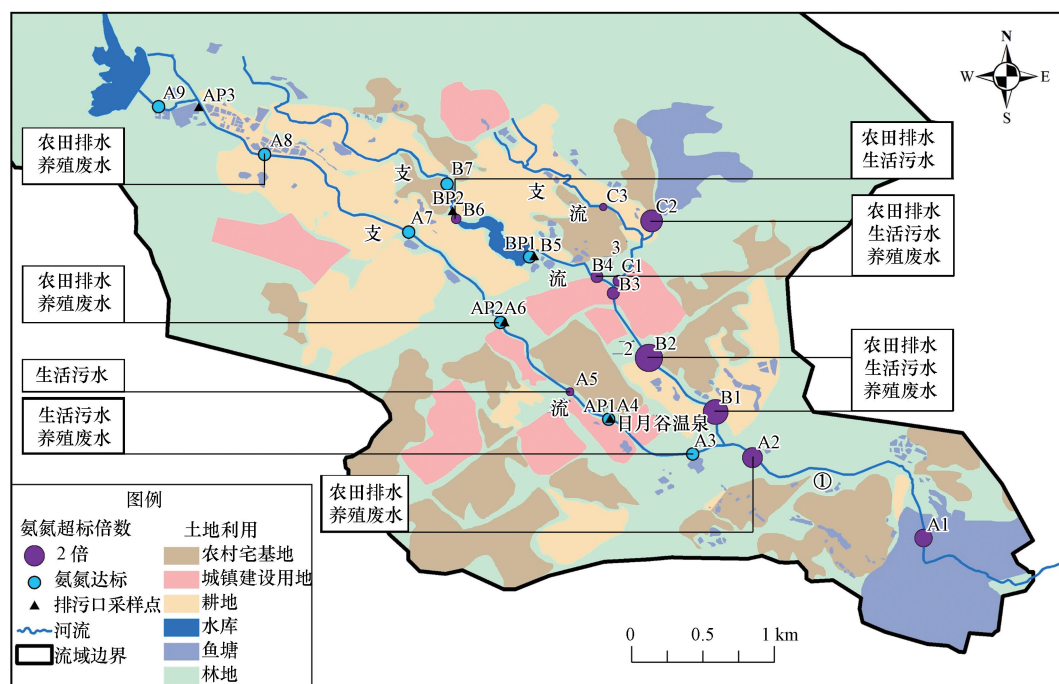


图6 过芸溪氮污染关键源区及氮氨超标因素

Fig.6 Critical source area of nitrogen pollution and major causes in Guoyun River

5 结论(Conclusions)

1)过芸溪全水系调查的氮形态数据表明,63%的站位无机氮以氨氮为主(50%以上).河流氨氮污染向下游方向加重,氨氮超标倍数支流2高于支流1.河流氨氮与相应汇水区内的城镇与农村宅基地、渔塘的面积占比均呈正相关,与林地占比负相关,反映了沿岸土地利用变化的水质效应.

2)硝酸盐氮同位素组成及SIAR端元混合模型表明,过芸溪两支流的土壤氮、粪肥及污水和化肥贡献了硝酸盐89%~91%的来源.各形态氮浓度和氮氧同位素比值向下游抬升,主要与沿岸污水汇入有关.流域土壤和水体的硝化作用较强,硬质化河道和富氧条件导致无显著反硝化作用.

3)针对污染关键源区和河道硬质化,建议采取

“污染减排(控源)、生态修复(增容)、以海定陆(统筹)”的水体达标策略.分支流分河段进行污染削减,优化产业结构布局、恢复河流自然生态,提高水生态自净功能和环境容量,在重要界面建立长期监测网络,加强流域污染与水质监控,推进海陆统筹、跨部门测管协同.

参考文献(References):

- Anisfeld S C, Barnes R T, Altabet M A, *et al.* 2007. Isotopic apportionment of atmospheric and sewage nitrogen sources in two Connecticut rivers [J]. *Environmental Science & Technology*, 41: 6363-6369
- Casciotti K L, Sigman D M, Hastings M G, *et al.* 2002. Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method [J]. *Analytical Chemistry*, 74: 4905-4912
- Chang C C Y, Kendall C, Silva S R, *et al.* 2002. 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*, 59:1874-1885
- Chen F J, Jia G D, Chen J Y. 2009. Nitrate sources and watershed denitrification inferred from nitrate dual isotopes in the Beijiang River, south China[J]. *Biogeochemistry*, 94:163-174
- Chen N W, Hong H S. 2012. Integrated management of nutrients from the watershed to coast in the subtropical region[J]. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 4:233-242
- Chen Z X, Liu G, Liu W G, *et al.* 2012. Identification of nitrate sources in Taihu Lake and its major inflow rivers in China, using delta N¹⁵-NO₃ and delta O¹⁸-NO₃ values[J]. *Water Science and Technology*, 66:536-542
- Delconte C A, Sacchi E, Racchetti E, *et al.* 2014. Nitrogen inputs to a river course in a heavily impacted watershed: A combined hydrochemical and isotopic evaluation (Oglio River Basin, N Italy) [J]. *Science of the Total Environment*, 466:924-938
- Deutsch B, Mewes M, Liskow I, *et al.* 2006. Quantification of diffuse nitrate inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate[J]. *Organic Geochemistry*, 37:1333-1342
- Huang X P, Huang L M, Yue W Z. 2003. The characteristics of nutrients and eutrophication in the Pearl River estuary, South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 47(1/6):30-36
- Kendall C. 1998. Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments// *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* [M]. Amsterdam: Elsevier. 519-576
- Kohl D H, Shearer G, Commoner B. 1971. Fertilizer nitrogen: Contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed[J]. *Science*, 174:1331-1334
- Li S L, Liu C Q, Li J, *et al.* 2010. Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang River, China using a nitrogen and oxygen isotopic approach[J]. *Environmental Science & Technology*, 44:1573-1578
- 李国光, 赵兴华, 沙健, 等. 2014. 面向行政区的总氮污染源解析—以新安江流域重点区县 GWLF 模型应用为例[J]. *水资源与水工程学报*, 25(6):118-123
- Mayer B, Boyer E W, Goodale C, *et al.* 2002. Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern US: Isotopic constraints[J]. *Biogeochemistry*, 57:171-197
- Nestler A, Berglund M, Accoe F, *et al.* 2011. Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources: review of surface water field studies[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(4):519-533
- Ni Z, Wang S, Wang Y. 2016. Characteristics of bioavailable organic phosphorus in sediment and its contribution to lake eutrophication in China[J]. *Environmental Pollution*, 219(12):537-544
- Paerl H W. 2006. Assessing and managing nutrient-enhanced eutrophication in estuarine and coastal waters: Interactive effects of human and climatic perturbations[J]. *Ecological Engineering*, 26:40-54
- Parsons T R, Maita Y, Lalli C M. 1984. Manual of chemical and biological methods for seawater analysis[J]. *International Review of Hydrobiology*, 70:903-904
- Robertson L A, Kuenen J G. 1984. Aerobic denitrification: a controversy revived[J]. *Archives of Microbiology*, 139(4):351-354
- Sigman D M, Casciotti K L, Andreani M, *et al.* 2001. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater[J]. *Analytical Chemistry*, 73:4145-4153
- Weijters M J, Janse J H, Alkemade R, *et al.* 2009. Quantifying the effect of catchment land use and water nutrient concentrations on freshwater river and stream biodiversity[J]. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 19:104-112
- 吴在兴, 王晓燕. 2010. 流域空间统计模型 SPARROW 及其研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 33(9):87-90, 139
- 肖化云, 刘丛强. 2004. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染 [J]. *地球与环境*, 32(1):71-75
- 谢群, 张瑜斌, 孙省利, 等. 2009. 流沙湾溶解氧的分布特征及其相关因素的探讨[J]. *环境科学与技术*, 32(9):39-44
- 信欣, 姚力, 鲁磊, 等. 2014. 耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能[J]. *环境科学*, 35(10):3926-3932
- 邢萌, 刘卫国, 胡婧. 2010. 浐河、涝河河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪[J]. *环境科学*, 31(10):2305-2310
- 邢萌, 刘卫国. 2016. 浐河、灞河硝酸盐端元贡献比例—基于硝酸盐氮、氧同位素研究[J]. *地球环境学报*, 7(1):27-36
- 徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 等. 2014. 中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展[J]. *环境科学*, 35(8):3230-3238
- Xue D, Boeckx P, Wang Z. 2014. Nitrate sources and dynamics in a salinized river and estuary—a delta N¹⁵-NO₃ and delta O¹⁸-NO₃ isotope approach[J]. *Biogeosciences*, 11:5957-5967
- Yue F J, Li S L, Liu C Q, *et al.* 2013. Using dual isotopes to evaluate sources and transformation of nitrogen in the Liao River, northeast China[J]. *Applied Geochemistry*, 36:1-9
- Zhang Y, Li F D, Zhang Q Y, *et al.* 2014. Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface- and ground-waters using environmental isotopes[J]. *Science of the Total Environment*, 490:213-222
- Zhi J H, Ding A Z, Zhang S R. 2016. Nitrate sources and nitrogen biogeochemical processes in the Feng River in West China inferred from the nitrogen and oxygen dual isotope measurements of nitrate [J]. *Desalination and Water Treatment*, 57:8243-8251
- 赵志瑞, 马斌, 张树军, 等. 2013. 高氨氮废水与城市生活污水短程硝化系统菌群比较[J]. *环境科学*, 34(4):1448-1456