

汉江上游水体氮素污染特征

刘智峰

(陕西理工学院 化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723001)

摘要: 2011年对汉江上游干流进行了6次采样,分析了水体氮素的污染特征。结果表明,汉江上游水体 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的年平均值分别为:1.037, 1.751和0.044 mg/L。氮素时间分布曲线表现为: $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度的周年变化趋势为双峰型,呈现:丰水期>枯水期>平水期的规律。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度的周年变化趋势为单峰型曲线, $\text{NO}_3\text{-N}$ 呈现:丰水期>枯水期>平水期的规律, $\text{NO}_2\text{-N}$ 丰水期最高,枯水期和平水期相差不大。汉江上游水体氮素空间分布表现为: $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度自源头向下游呈现出“低值—升高—降低”的趋势。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 污染主要来自农村生活污水和畜禽养殖排放物, $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染主要来自水土流失。

关键词: 汉江上游; 时空分布; 农业面源污染

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2014)05-0317-05

中图分类号: X522

DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.20140928.001

Nitrogen Pollution Characteristics in Upstream of Hanjiang River

LIU Zhi-feng

(1, College of Chemical and Environment Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong, Shaanxi 723001, China)

Abstract: To discover the characteristics of nitrogen pollution, the authors collected and studied water samples from the upstream of Hanjiang River for six times in 2011. A careful examination of the samples revealed that the average nitrogen concentration in the forms of ammonia nitrogen($\text{NH}_3\text{-N}$), nitrate nitrogen($\text{NO}_3\text{-N}$) and nitrite nitrogen($\text{NO}_2\text{-N}$) was 1.037 mg/L, 1.751 mg/L, and 0.044 mg/L, respectively. The annual distribution curve of $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration fell into the double-peak pattern with the highest concentration in flood season, relatively low concentration in dry season, and the lowest in normal water period. The annual distribution of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration fell into the single-peak pattern curve with the highest concentration in flood season, relatively low concentration in dry season, and the lowest in normal water period. The annual distribution of $\text{NO}_2\text{-N}$ also fell into the single-peak pattern curve with the highest concentration in flood season, relatively low concentration in the dry season and common water period with little difference. The spatial distribution of nitrogen pollution demonstrated increasing in concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ at first, and then decreasing in these two types of pollutants all the way from the source to the downstream part of Hanjiang River. The source of the $\text{NH}_3\text{-N}$ pollution mainly comes from rural domestic waste water, and livestock and poultry breeding. $\text{NO}_3\text{-N}$ pollution is mainly due to soil erosion.

Keywords: upstream of Hanjiang River; temporal-spatial distribution; agricultural non-point source pollution

氮素是植物生长最重要的营养元素之一,决定着淡水生态系统中的浮游植物的生长和分布,氮素超标会导致水体富营养化^[1]。造成河流氮素超标的主要来源是点源污染和非点源污染。近年来,地表水域的非点源污染在中国日渐严重,并有不断恶化的趋势^[2-4]。

汉江上游是中国南水北调中线工程最大的水源地,由汉江流入丹江口水库的水量占入库总水量的

80%^[5]。同时,汉江上游也是陕西省引汉济渭工程的水源地,每年从汉江上游(汉中市洋县黄金峡)调水以满足关中地区重点城市的用水需求。因此,汉江上游水质优劣不仅关系到汉中地区生态环境质量,也关系到北京、天津、关中等地区的用水安全。然而,已有研究表明,汉江上游地区农田水肥流失,畜禽养殖污染,农村生活污染等问题频发,点源及非点源污染剧增^[6-7],这些污染物的排放正在加剧着水源地水体的

收稿日期:2014-02-21

修回日期:2014-04-28

资助项目:陕西省教育厅科研计划项目“南水北调水源地汉江上游水体浮游生物群落与水质关系研究”(11JK0754);陕西理工学院科研基金项目“褒河水库浮游生物群落结构与水生态环境评价”(SLGKY14-11)

作者简介:刘智峰(1979—),男(汉族),甘肃省清水县人,博士研究生,研究方向为污染生态学。E-mail:lzhifeng2005@163.com。

氮素污染。本研究旨在通过对汉江上游水体氮素的动态分析,探讨水体氮素变化规律,为汉江水源地保护和生态环境治理提供科学依据。

1 研究方法

1.1 研究区概况

汉江流经汉中市境内的宁强、勉县、南郑、汉台区、城固、洋县、西乡等 7 个县区,干流长 270 km,在汉中地区境内分 3 段:河源段为勉县武侯镇以上干流,长约 101 km;平原段为汉中盆地,长约 116 km;峡谷段为小峡和黄金峡,长约 53 km。汉江上游流域属亚热带气候,年均气温 12~16 °C,年均降雨量在 700~1 800 mm,其中 5—10 月占全年降雨量的 80%^[8]。土质为红色亚黏土和黄土,植被覆盖率 56%,森林覆盖率 50.12%^[9]。农业种植以旱作物和水稻为主,一年稻、麦两熟。还有棉花、油菜、玉米、花生、芝麻和豆类以及柑桔、茶树、油茶、油桐、油橄榄、桑等经济林木。

1.2 采样点布设与样品采集

依据汉中市环境监测站在汉江上游干流的 5 个国家控断面位置,设置 5 个采样点^[10]。1 号样点为烈金坝,在汉江发源地宁强县烈金坝乡境内,断面中心为东经 106°17'57",北纬 33°03'01",河面宽度 5 m,水深 0.5~2 m;2 号样点为梁西渡,在南郑县梁山镇,断面中心为东经 106°54'11",北纬 33°02'15",河面宽度 25 m,水深 1~4 m;3 号样点为南柳渡,在城固县柳林镇南侧 2 km 处,断面中心为东经 107°12'57",北纬 33°06'18",河面宽度 50 m,水深 1~6 m;4 号样点为蒙家渡,在洋县黄安镇临江公路北侧,断面中心为东经 107°32'33",北纬 33°11'30",河面宽度 60 m,水深 2~8 m;5 号样点为黄金峡,在洋县黄金峡镇环珠庙村临江公路北侧渡口处,断面中心为东经 107°48'43",北纬 33°11'44",河面宽度 50 m,水深 1~6 m。

分别在 2011 年 1,3,5,7,9,11 月的月初进行采样,全年共采样 6 次。样品采集使用 1 L 有机玻璃采样器在每个样点水面下 0.2~0.5 m 处采集水样,并加入少量浓 H₂SO₄ 酸化保存,带回实验室参照《水和废水监测分析方法(第 4 版)》中方法分析各形态的氮素,其中 NH₃-N 测定采用纳氏试剂比色法;NO₃-N 测定采用酚二磺酸分光光度法;NO₂-N 测定采用盐酸萘乙二胺分光光度法^[11]。每个样品平行测定 3 次,取平均值。

实验所用试剂均为分析纯级,实验用水为去离子水(>18 MΩ)。测定数据运用 SPSS 16.0 软件进行统计分析处理。

2 结果与分析

2.1 汉江上游水体氮素的时间分布

汉江上游水体 NH₃-N, NO₃-N, NO₂-N 浓度的年平均值分别为 1.037, 1.751 和 0.044 mg/L,其中 NO₃-N 在 3 种形态的氮中所占比例最高(61.1%),NO₃-N(37.4%)次之,NO₂-N(1.5%)最小。从三氮浓度在全年各月份的变化趋势来看, NH₃-N 呈现为双峰型(图 1),浓度最高峰出现在 7—9 月。次高峰出现在 1—3 月,5 和 11 月浓度最小,均为 0.496 mg/L。NO₃-N 和 NO₂-N 的周年变化趋势(图 2—3)基本一致,呈现单峰型,全年浓度最大值都在 7 月,分别为 3.390 和 0.072 mg/L,9 月次之,分别为 2.581 和 0.061 mg/L,NO₃-N 在 11 月浓度最小,为 0.623 mg/L,NO₂-N 在 1 月浓度最小,为 0.031 mg/L。

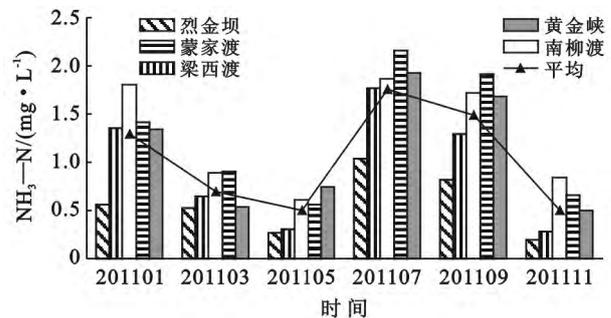


图 1 汉江上游水体氨态氮的时间分布



图 2 汉江上游水体硝态氮的时间分布

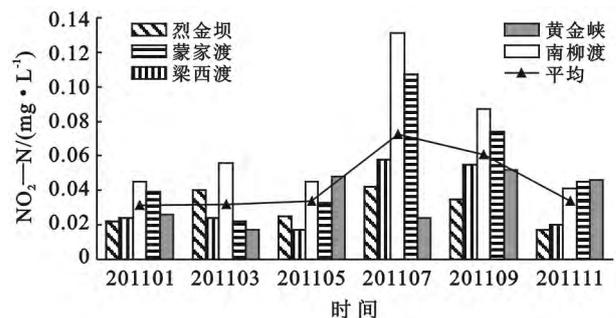


图 3 汉江上游水体亚硝态氮的时间分布

研究中对每次采样时各断面的流速、河面宽度及河流深度进行了测定,并据此估算流量,结果见表 1。

表 1 2011 年汉江上游各断面流量 m^3/s

时间	烈金坝	梁西渡	南柳渡	蒙家渡	黄金峡	平均
201101	12.40	125.00	225	250	180	158.48
201103	10.40	37.50	190	260	338	167.18
201105	15.40	212.50	300	250	398	235.18
201107	15.80	300.00	736	712	760	504.76
201109	27.10	275.00	430	403	438	314.62
201111	13.80	150.00	200	400	475	247.76
平均	15.82	183.33	346.83	379.17	431.50	271.33

从表 1 可以看出,2011 年汉江上游流量在 7—9 月最大,为丰水期。1—3 月最小,为枯水期。5 和 11 月居中,为平水期。分析三氮浓度在各水期的大小可知(表 2): NH_3-N 在丰水期的平均浓度最大,为 1.618 mg/L,枯水期次之,为 0.997 mg/L,平水期最小,为 0.496 mg/L,即为:丰水期>枯水期>平水期; NO_3-N 在各水期平均浓度的大小关系和 NH_3-N 相同,即为:丰水期(2.986 mg/L)>枯水期(1.213 mg/L)>平水期(1.053 mg/L); NO_2-N 丰水期平均浓度最高,为 0.067 mg/L,枯水期(0.031 mg/L)和平水期(0.034 mg/L)相差不大。这一结果与卜红梅等^[12]对汉江上游金水河流域的研究结果基本一致。

河流丰、枯水期 NH_3-N 和 NO_3-N 浓度变化以及分布特征是判别河流潜在污染来源的一个重要手段。一般认为,丰水期 NO_3-N 平均浓度高于枯水期,且 NO_3-N/TN 比值高于 NH_3-N/TN 属农业面源污染,枯水期 NH_3-N 平均浓度高于丰水期, NH_3-N/TN 比值高于 NO_3-N/TN 为工业废水污染^[13]。从汉江上游水体 NH_3-N 和 NO_3-N 的分布可以看出(表 2):丰水期 NO_3-N 浓度(2.986 mg/L)高于枯水期(1.213 mg/L),且丰水期 NO_3-N/TN (0.64)比值高于 NH_3-N/TN (0.34)的比值,表明丰水期 NO_3-N 污染来源于农业面源污染。由于土壤对 NH_3-N 有较紧密固持能力,不易淋溶,而 NO_3-N 与土壤结合较弱,容易淋溶,强降水冲刷土壤中积累的 NO_3-N ,导致河流水体中 NO_3-N 浓度增加^[14]。已有研究表明,汉江上游水土流失主要表现在植被破坏和土壤侵蚀,加之近年来气候变化引发的暴雨频次增多,使得水土流失呈现日益严重的趋势。李思悦等^[15]对汉江上游流域主要生态环境问题研究表明: COD_{Mn} 和 NH_3-N 成为汉中盆地水质较差原因,2000 年流域侵蚀图显示汉江源头出现了大片年均侵蚀模数>2 200 t/km² 的区域。赵佐平等^[6]发现汉江上游安康水库 NO_3-N 含量 20 a 内增加了 3 倍,2009 年安康,汉中、商洛 3 市水土流失模数都超过 5 000 t/km²。王星等^[16]认为水土流失是造成汉江流域氮磷污染最主要的来源。因此,汉江上游水体 NO_3-N 主要来自于水土流失。

表 2 汉江上游水体氮素在各水期的分布

项目	NH_3-N		NO_3-N		NO_2-N	
	浓度/(mg·L ⁻¹)	NH_3-N/TN	浓度/(mg·L ⁻¹)	NO_3-N/TN	浓度/(mg·L ⁻¹)	NO_2-N/TN
枯水期	0.997	0.45	1.213	0.54	0.031	0.01
丰水期	1.618	0.34	2.986	0.64	0.067	0.02
平水期	0.496	0.32	1.053	0.65	0.034	0.03
年平均	1.037	—	1.751	—	0.044	—

注:TN 为对应水期内 NH_3-N , NO_3-N , NO_2-N 三者浓度之和,并非实测值。

分析表 2 中 NH_3-N 数据,枯水期浓度(0.997 mg/L)低于丰水期(1.618 mg/L),枯水期 NH_3-N/TN (0.45)比值也低于 NO_3-N/TN (0.54)的比值,但枯水期 NH_3-N/TN 的比值是 3 个水期中最高的,且枯水期 NH_3-N 浓度也是全年第 2 峰值,由此推断,汉江上游 NH_3-N 污染不仅仅是工业废水,还可能来自农村生活污水和畜禽养殖污染。工业废水排放量一般没有季节变化,往往因为丰水期的稀释作用,浓度低于枯水期。而对于农村生活污水和畜禽养殖排放物,在枯水期,河水量小,稀释效果差,

加之气温低,生物降解速度慢,水体 NH_3-N 浓度升高。在丰水期,地表径流的冲刷作用下,加剧了农村生活污水和畜禽养殖排放物进入水体的总量,同时夹杂着农村生活垃圾,促使 NH_3-N 浓度达到全年最高峰。调查发现,汉江上游区域,乡镇多处于山谷,农民居住相对分散,基本无环保设施,更没有污水处理能力及垃圾处理设备,未经处理的生活污水和畜禽养殖排放物沿河随意乱丢,从而转化为非点源污染。袁爱萍^[17]研究发现,汉中、安康、商洛 3 市 2008 年大牲畜(牛、马、驴、骡)、猪、羊、兔、家禽的存栏量分别为

52.97, 459.84, 116.05, 12.0 和 1 839.12 万头。畜禽基本为分散养殖, 粪便随地表径流进入河道, 对 COD_{cr} , $\text{NH}_3\text{-N}$ 的贡献率较大。对照《地表水环境质量标准—GB3838—2002》中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 标准, 汉江上游水体枯水期为 III 类水质, 丰水期为 V 类水质, 平水期为 II 类水质。作为“南水北调”中线工程水源地, 全年有 1/3 的时间超出 III 类水质, 表明汉江上游水质氮氮污染较为严重。

分析表 2 中 $\text{NO}_2\text{-N}$ 数据, 丰水期 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度较高, 枯水期和平水期浓度很低。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 主要来自于水体中微生物对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的亚硝化作用以及对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的反硝化作用, 丰水期汉江上游水体 $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度都很高, 7—9 月气温也很高, 水体溶解氧相对较低, 使得微生物对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 氧化不彻底, 同时 $\text{NO}_3\text{-N}$ 向 $\text{NO}_2\text{-N}$ 转化的反硝化作用有所加强, 促成该时段 $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量较高。但从 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{TN}$ 的比值来看, 汉江上游水体 $\text{NO}_2\text{-N}$ 所占比例很低, 说明水体自净能力较好, 大多数的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 都能通过微生物转化为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 。

2.2 汉江上游氮素的空间分布

从图 4 可以看出, $\text{NH}_3\text{-N}$ 在烈金坝样点浓度最低 (0.566 mg/L), 南柳渡样点浓度最高 (1.289 mg/L); $\text{NO}_3\text{-N}$ 在烈金坝样点浓度最低 (1.422 mg/L), 蒙家渡样点浓度最高 (2.098 mg/L); $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度在各样点变化不大, 在 0.030~0.068 mg/L。总体而言, 汉江上游水体 $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度自源头向下游呈现“低值—升高—降低”的趋势。在一个流域内, 河岸两边的植被类型、人口数量和工业布局是影响河流氮素污染的重要因素^[18-19]。烈金坝样点设在汉江发源地, 在该样点以上基本无污染源, 水质最好; 梁西渡、南柳渡、蒙家渡样点位于汉中盆地平原段, $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度较其他样点均较高, 分析氮素污染较为严重的原因, 一是河段两侧分布着勉县、汉中市、城县、洋县 4 个县市, 人口密集, 企业众多, 生活污水以及工业废水排放大量增加。二是两岸农田面积很大, 主要种植水稻、油菜等作物, 农用化肥流失较普遍。三是以上 3 样点控制河段内, 接纳了沮河、玉带河、褒河、冷水河、胥水河、北沟河和西水河 7 条支流, 这些支流大都发源于秦岭南麓和大巴山北麓, 流经山区沟壑时携带了陡坡地水土流失产生的氮素, 汇入汉江干流; 黄金峡样点为汉江干流由汉中界进入安康界的跨界监测点, 从蒙家渡到黄金峡段河段内, 两岸再无县城分布, 外源氮源流入较少, 水体得到自净, 氮素含量下降。

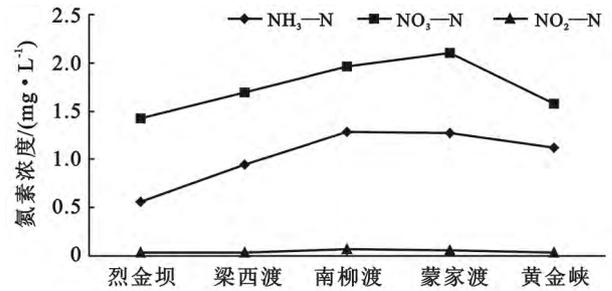


图 4 汉江上游水体氮素的空间分布

3 结论

(1) 汉江上游水体 $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ 的年平均值分别为 1.037, 1.751, 0.044 mg/L。作为“南水北调”中线工程水源地, 全年有 1/3 的时间氮含量达不到 III 类及以上水质标准。

(2) 汉江上游水体氮素时间分布表现为: $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度的周年变化趋势为双峰型, 呈现丰水期 > 枯水期 > 平水期的规律。 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度的周年变化趋势为单峰型, $\text{NO}_3\text{-N}$ 呈现丰水期 > 枯水期 > 平水期的规律, $\text{NO}_2\text{-N}$ 丰水期最高, 枯水期和平水期相差不大。汉江上游水体氮素空间分布表现为: $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度自源头向下游呈现出“低值—升高—降低”的趋势。梁西渡、南柳渡和蒙家渡样点氮素污染较其他样点严重。

(3) 造成 $\text{NH}_3\text{-N}$ 污染的主要来源是农村生活污水和畜禽养殖排放物, 造成 $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染主要来源是水土流失。

[参 考 文 献]

- [1] 金相灿, 刘鸿亮, 屠清瑛, 等. 中国湖泊富营养化[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [2] 陈利顶, 傅伯杰. 农田生态系统管理与非点源污染控制[J]. 环境科学, 2000, 21(2): 98-100.
- [3] 鲍全盛, 王华东. 我国水环境非点源污染研究与展望[J]. 地理科学, 1996, 16(1): 66-71.
- [4] 马立珊, 汪祖强, 张水铭, 等. 苏南太湖水系农业面源污染及其控制对策研究[J]. 环境科学学报, 1997, 17(1): 39-47.
- [5] 刘智峰, 郑立柱, 李鹏, 等. 汉江中段浮游植物群落结构与水质评价[J]. 广东农业科学, 2011, 38(3): 151-153.
- [6] 赵佐平, 闫莎, 同延安, 等. 汉江流域上游生态环境现状及治理措施[J]. 水土保持通报, 2012, 22(5): 32-36.
- [7] 王佳宁, 晏维金, 贾晓栋. 长江流域点源氮磷营养盐的排放、模型及预测[J]. 环境科学学报, 2006, 26(4): 658-666.

- [8] 王延安. 汉江流域汉中段水文特性分析[J]. 陕西水利, 2011(2):133-134.
- [9] 长江流域水资源保护局. 南水北调中线工程水源区水资源保护资料汇编[Z]. 武汉:2010.
- [10] 刘云嶂, 刘邦荣, 翟尚文, 等. 汉江(汉中段)国控地面水环境监测点位认证研究[J]. 陕西环境, 1996(1):7-10.
- [11] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社, 2002:258-281.
- [12] 卜红梅, 王岑, 张全发. 汉江上游金水河流域非点源污染及控制[J]. 水土保持学报, 2009, 22(4):32-37.
- [13] 雷沛, 张洪, 单保庆. 丹江口水库典型入库支流氮磷动态特征研究[J]. 环境科学, 2012, 33(9):3039-3045.
- [14] Loen L F, Soulis E D, Kouwen N, et al. Non-point source pollution: A distributed water quality modeling approach [J]. Water Research, 2001, 35(4):997-1007.
- [15] 李思悦, 刘文治, 顾胜, 等. 南水北调中线水源区汉江上游流域主要生态环境问题及对策[J]. 长江流域资源与环境, 2009, 18(3):275-280.
- [16] 王星, 李占斌, 李鹏, 等. 陕西省丹汉江流域面源污染现状及防治对策[J]. 水土保持学报, 2011, 25(6):186-190.
- [17] 袁爱萍. 小流域综合台治理环境效益分析方法探讨[J]. 水土保持研究, 2001, 8(4):165-169.
- [18] Peterjohn W T, Correll D L. Nutrient dynamics in an agricultural watershed: Observations on the role of a riparian forest [J]. Ecology, 1984, 65(5):1466-1475.
- [19] 廖剑宇, 彭秋志, 郑楚涛, 等. 东江干流水体氮素的时空变化特征[J]. 资源科学, 2013, 35(3):505-513.

(上接第 316 页)

- [12] 陈潇霖, 杨丹, 胡迪青, 等. 北京土壤重金属分布及评价:以五环以内为例[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(12):78-81.
- [13] 张东兴, 张军, 李新荣, 等. 北京市延庆县种植业污染源普查情况及治理对策[J]. 中国农学通报, 2011, 27(11):241-245.
- [14] 王铁宇, 罗维, 吕永龙, 等. 官厅水库周边土壤重金属空间变异特征及风险分析[J]. 环境科学, 2007, 28(2):225-231.
- [15] 韩平, 王纪华, 陆安祥, 等. 北京顺义区土壤重金属分布与环境质量评价[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(1):106-112.
- [16] 陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 等. 北京市不同土地利用类型的土壤砷含量特征[J]. 地理研究, 2005, 24(2):229-235.
- [17] 郑袁明, 陈同斌, 陈煌, 等. 北京市不同土地利用方式下土壤铅的积累[J]. 地理学报, 2005, 60(5):791-797.
- [18] 宋波, 陈同斌, 郑袁明, 等. 北京市菜地土壤和蔬菜镉含量及其健康风险分析[J]. 环境科学学报, 2006, 26(4):1343-1353.
- [19] Guo Jingheng, Liu Xuejun, Zhang Fusuo, et al. Significant acidification in Major Chinese croplands [J]. Science, 2010, 327(5968):1008-1010.
- [20] 孟红旗, 刘景, 徐明岗, 等. 长期施肥下我国典型农田耕层土壤的 pH 演变[J]. 土壤学报, 2013, 50(6):42-49.