

汾河下游丰水和枯水期的河流硝酸盐污染来源特征

杨锐婧, 冯民权, 汪银龙

(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, 陕西 西安 710048)

摘要: [目的] 对汾河径流丰水期和枯水期的河流硝酸盐污染来源特征进行对比分析和研究, 为汾河下游氮源污染治理提供理论支持。[方法] 通过研究 2018 年汾河下游水体硝酸盐及其氮、氧同位素不同时期的变化, 分析排入河流的硝酸盐来源雨期性变化特征, 并引入 IsoSource 模型, 定量计算各污染源对汾河下游水体硝酸盐的贡献。[结果] 在丰水期和枯水期, $\delta^{15}\text{N}$ 值变化范围为 3.45‰~11.19‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 -0.72‰~3.17‰, 硝酸盐污染源主要为农业化肥、土壤有机氮、生活污水与粪便; 硝酸盐污染源主要与汾河下游周围土地利用类型相关, 丰水期临汾段与 M_5 采样点硝酸盐污染源主要为粪便和污水, 分别占比为 58%、40%、72% 和 58%, M_6 — M_9 段农业化肥贡献率最高, 占比分别 45.4%、62%、56.6%、56.5%。枯水期所有采样点硝酸盐污染源贡献率最高的都为粪便和污水, 占比为 40%~73%。[结论] 汾河径流硝酸盐污染来源主要为农业化肥、土壤有机氮、生活污水与粪便, 并且污染来源与土地利用类型有很强相关性, 不同水期硝酸盐污染来源大多为粪便和生活污水, 差别主要体现在 M_6 — M_9 取样点, 丰水期主要污染物为农业化肥, 而枯水期为粪便与生活污水。

关键词: 汾河下游; 同位素; 硝酸盐; 污染源; 贡献率

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2019)06-0211-07

中图分类号: X522

文献参数: 杨锐婧, 冯民权, 汪银龙. 汾河下游丰水和枯水期的河流硝酸盐污染来源特征[J]. 水土保持通报, 2019, 39(6): 211-217. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2019.06.031; Yang Ruijing, Feng Minquan, Wang Yinlong. Source characteristics of nitrate pollution in Fenhe River during high and low water periods[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2019, 39(6): 211-217.

Source Characteristics of Nitrate Pollution in Fenhe River During High and Low Water Periods

Yang Ruijing, Feng Minquan, Wang Yinlong

(State Key Laboratory of Eco-hydraulic in Northwest Arid Region of China,
Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

Abstract: [Objective] The source characteristics of nitrate pollution in the high and low water period of Fenhe River were analyzed and studied in order to provide theoretical support for the treatment of nitrogen pollution in the lower reaches of the Fenhe River. [Methods] The changes of nitrate and its nitrogen and oxygen isotopes in different periods in the lower reaches of Fenhe River in 2018 was analyzed to investigate the characteristics of the change of nitrate sources discharged into the river in rainy periods. And the IsoSource model was introduced to calculate the contribution of each pollution source to the nitrate in the lower reaches of Fenhe River. [Results] In the high and low water period, the variation range of $\delta^{15}\text{N}$ was 3.45‰~11.19‰, $\delta^{18}\text{O}$ value was -0.72‰~3.17‰. The nitrate pollution sources were mainly agricultural fertilizer, soil organic nitrogen, domestic sewage and feces. The nitrate pollution sources were mainly related to the land use types around the lower reaches of Fenhe River. In the high water period, the nitrate pollution sources at Linfen section and M_5 sampling point were mainly feces and sewage, accounting for 58%, 40%, 72% and 58%,

收稿日期: 2019-05-23

修回日期: 2019-07-03

资助项目: 国家自然科学基金项目“河流交汇区水流紊动特性与污染物输运机理研究”(51679191); 山西省水利科学技术研究与推广项目“汾河下游氮污染源解析”(2017SZ02); 山西省水利厅项目“氮磷营养盐对漳泽水库浮游植物生长的影响”(201826)

第一作者: 杨锐婧(1992—), 女(汉族), 山西省临汾市人, 硕士研究生, 研究方向为研究水污染治理。E-mail: 857839734@qq.com.

通讯作者: 冯民权(1964—), 男(汉族), 山西省运城市人, 博士, 教授, 主要从事环境模拟与污染防治方面的研究。E-mail: mqfeng@xaut.edu.cn.

respectively. The contribution rate of agricultural fertilizer in M_6 — M_9 section was the highest, accounting for 45.4%, 62%, 56.6% and 56.5%, respectively. The highest contribution rate of nitrate pollution sources in all sampling points in low water period was feces and sewage, accounting for 40%~73%. [Conclusion] The main sources of nitrate pollution in the runoff of Fenhe River are agricultural fertilizer, soil organic nitrogen, domestic sewage and feces, and the pollution sources are closely related to land use types. Most of the sources of nitrate pollution in different water periods are feces and domestic sewage, and the difference is mainly reflected in the M_6 — M_9 sampling point. The main pollutants in the wet period are agricultural fertilizer, while in the dry period are feces and domestic sewage.

Keywords: downstream of Fenhe River; isotope; nitrate; source of pollution; contribution rate

近些年,我国的工农业得到了快速发展,在工农业等生产发展的同时,产生了大量的废水,加之农药和化肥的使用、污染物的填埋等,使得大量的硝态氮进入环境中,导致水域中硝态氮的含量增加^[1-2]。饮用水中硝态氮含量过高会对人体健康产生极大的威胁, NO_3^- 含量过高时会在人体内转化为 NO_2^- , 增加人类患癌的风险^[3]。当水流速度较为缓慢的水域中硝酸盐的含量过高时,会导致不同程度的富营养化。人类的活动影响着水中硝态氮的浓度,同时水中的硝酸盐来源也包含了很多人为活动信息,水中硝酸盐来源主要有外源输入和内源释放,其中外源为主要的来源,以干湿沉降、点源排放、面源漫流等为主^[4],不同的污染源对河流的影响不同。准确识别硝酸盐的来源和污染源贡献率的计算可以反映人类活动对水资源的影响,为控制硝态氮的输入提供了理论依据,是防治水污染的重要手段^[5]。

河流中氮的来源非常复杂,传统的方法是通过分析土地利用类型与水质指标的相关性来确定氮污染的来源,而且这方面已经进行了很深入的研究,例如蔡莹、项颂等分析了特殊环境条件下、不同时空尺度下土地利用格局对水质的影响^[6-7]。传统方法虽然简单,但是不能够准确辨识氮污染源。同位素技术的发展为氮污染源的识别提供了支持,氮氧同位素主要是利用不同氮污染来源的氮、氧同位素差异性进行分析,并且已经在氮转化^[8-9]以及污染源识别方面有了广泛的应用^[10-11]。如 Seiler 等^[12] 联合使用 $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{11}\text{B}$, 识别出美国内华达州生活污水排放以及农业化肥的使用是地下水硝酸盐主要污染来源; Widory 等^[13] 利用硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{11}\text{B}$ 两种稳定同位素对法国复杂的地下水硝酸盐污染源进行了识别。但是稳定同位素方法的使用只限于定性识别污染物来源,无法定量识别污染物贡献率的大小,需要借助模型进行定量的计算,在污染源贡献率模型方面较为成熟的包括平衡混合模型、SIAR 模型^[14] 和 Iso-Source 模型^[15] 等。稳定同位素技术与模型的联合使

用已深入发展,如张妍等^[16] 通过氮氧稳定同位素结合贝叶斯模型研究地下水中硝态氮的来源与贡献率。彭松^[17] 等利用同位素手段并且借助 SIAR 模型探讨了会仙湿地硝酸盐污染来源与贡献率。虽然目前已经在相关方面进行了深入研究,但是更多学者聚焦于总体上水体中硝酸盐污染源与贡献率计算,很少关注到不同时期河流硝酸盐污染源,很少对丰水期、枯水期的污染来源与贡献率进行明确的对比说明。因此,本研究以氮、氧同位素示踪为基础,结合 IsoSource 模型定量计算各端元贡献比例,对不同雨期的汾河下游硝酸盐污染来源特征与贡献率进行对比分析,为汾河下游氮源污染治理提供理论支持。

1 试验设计、材料与方法

1.1 研究区概况

汾河为黄河的第二大支流,也是山西最大的河流,汾河全长 713 km,流域面积 39 721 km²,流域面积占全省总面积的 25.5%,在汾河流域上还分布着洪安涧河与浍河等支流。汾河流域耕地面积 1.12×10^6 hm², 占全省耕地面积的 29.54%,汾河流域承担着山西省粮食生产的重任,是重要的粮食生产区,同时,该区域人口聚集,是山西省重要的工业生产区。

汾河下游从赵城镇到入黄口,流经临汾、运城以及河津三个河段,整个河段全长 210.5 km,流域面积 11 276 km²。流域内有临汾、运城两大城市以及十多个城镇。汾河流域人均占有水资源量 247 m³,为全省人均水资源量 381 m³ 的 65%,水资源相对匮乏,70%的降水集中在 6—9 月(丰水期),枯水期为 12 月至次年 3 月。汾河近些年氮素污染也呈逐年恶化趋势,从 2005—2010 年总氮、氨氮年际变化波动很大整体呈上升趋势。近年来,虽然河流进行了一些治理,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,其中临汾断面氨氮超标倍数为 7.4 倍,柴庄断面氨氮超标倍数分别为 6.3 倍^[18]。尤为严重的是,2017 年汾河下游河水中 NO_3^- -N 含量变化范围为 10.35~16.29 mg/L,平均

值为 13.74 mg/L^[15]。均超出了《地表水环境质量标准(GB3838-2002)》中标准限值(10 mg/L)。

1.2 样品采集

本研究于 2018 年 7 月(丰水期)、12 月(枯水期)沿汾河下游从赵城镇到入黄口进行水样采集。根据汾河下游河流两岸城镇、土地利用类型等情况,在汾河下游共布置 9 个采样点(图 1)。用采样器在汾河下游河流中间水面下 0.5 m 深取水样 1.5 L,并储放于塑料采样瓶中,迅速送回实验室。采样完成 24 h 内,取适量河水样进行硝态氮(NO_3^-)、氨氮(以 NH_4^+ 计)、亚硝态氮(NO_2^-)浓度等化学指标的检测。

汾河下游自赵城镇起入黄口止,从赵城镇开始沿主要县市与浍河等支流汇入口设置 9 个采样点,从赵城镇到入黄口分别为 M_1 — M_9 , 9 个采样点具有一定的代表性,测量指标可以较好反映汾河下游整体状况,各采样点的具体情况详见表 1。

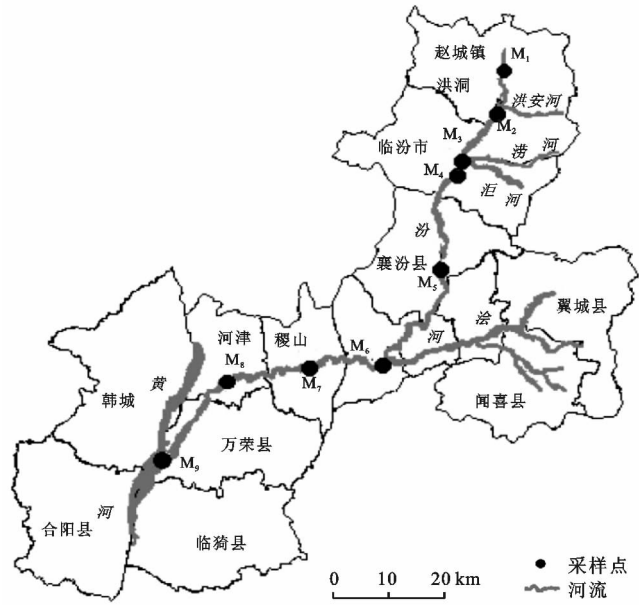


图 1 汾河下游采样点位置示意图

表 1 汾河下游采样点位

采样点	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6	M_7	M_8	M_9
位置	赵城镇下游	洪洞县下游	临汾市下游	支流汾河汇 入处(汇入后)	襄汾县下游	支流浍河交 汇处(汇入后)	稷山下游	河津下游	入黄口 (交汇口上游)
特征	焦化厂、矿区、 小型渔场	人口大县	城市、农村 居民区、商业区	农业用地、 农村居民区	居民区、商业区、 产业复杂	农业用地、 农村居民区	农业用地 占 72%、居民区	农业大县、铝厂、 三个污水处理厂	位于农业大县、 农村人口多

1.3 样品的检测

首先对同位素检测样品进行化学预处理,利用 NO_2^- 的还原、叠氮化反应提取 N_2O ,进行后续的氮氧同位素的测定。 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的测定在第三海洋研究所进行。采用 Thermo 公司的稳定同位素质谱仪联机(Gas-Bench-Mat 253)进行分析。稳定同位素质谱仪联机的 Gas-Bench 色谱柱可有效的将 CO_2 气体和 N_2O 气体分离,而后 N_2O 由氦气带入进行氮、氧同位素比值的测定。 $\delta^{18}\text{O}$ 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。

1.4 数据处理

本研究根据 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的取值范围确定汾河下游硝酸盐的污染来源,并基于文献中报道的端元值域,利用 IsoSource 模型计算不同雨期汾河中硝酸盐污染端元的贡献比例。

IsoSource 模型是 Phillips 等^[19-20]基于质量平衡原来提出来的,可计算硝酸盐不同污染源的贡献率(污染源 ≤ 3)。该模型可以表示为:

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

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

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

式中: i ——污染源 1,2,3; $\delta^{15}\text{N}, \delta^{18}\text{O}$ ——混合水体中硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}, \delta^{18}\text{O}$ 值; $\delta^{15}\text{N}_i, \delta^{18}\text{O}_i$ ——污染源 i 中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}, \delta^{18}\text{O}$ 的值; f_i ——不同污染源的贡献率,总和为 1^[21]。

2 结果与讨论

2.1 河流无机氮污染特征

从图 2 总体来看,枯水期无机氮的含量高于丰水期,总氮的输出形式主要以 NO_3^- -N 为主,占无机氮含量的 60% 以上。在 12 月(枯水期) NO_3^- -N 平均浓度为 12.12 mg/L,7 月(丰水期) NO_3^- -N 平均浓度为 11.55 mg/L,高于地表水硝酸盐限值(10 mg/L);12 月 NH_4^+ -N 的平均浓度为 6.4 mg/L,7 月为 8.07 mg/L,远高于 2.0 mg/L(V 类); NO_2^- -N 在枯水期、丰水期的平均浓度分别为 1.11 和 0.75 mg/L,也高于地表水限值(0.2 mg/L)。从赵城镇开始,无机氮的含量总体呈现上升的趋势,最高点主要在 M_8 (河津)、 M_9 (入黄口)两处。在不同雨期,河流无机氮含量有一定的差异,在丰水期,各无机氮变化范围较枯水期大,但是丰水期无机氮含量中位数低于枯水期。相对于枯水期,丰水期水量较大,雨水形成径流携带大量的氮肥

排入河流中,使得农业种植区附近无机氮聚集增加,同时,丰水期林地、草地生长旺盛并且水中微生物生存活跃,林地、草地对氮素有“汇”的作用^[22]。使得部分氮素不汇入河流中,因此造成枯水期与丰水期无机氮含量的差别。

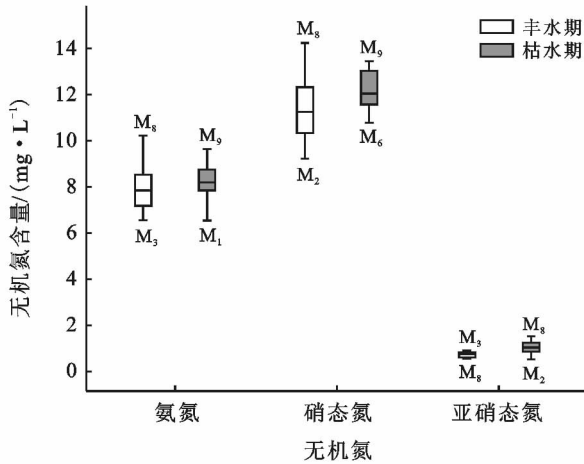


图 2 汾河下游丰、枯时期无机氮含量分布

2.2 硝酸盐污染源解析

由于氮元素在自然界中的广泛来源与复杂的生物、化学、物理作用,不同来源、不同条件与不同形态下氮、氧的生物化学作用产生的分馏效应也不相同,从而氮氧同位素的特征值有较大差别^[23-24]。硝酸盐进入水体后相对稳定,且氮、氧同位素特征值具有相对稳定性,因此利用 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素进行硝酸盐污染源解析是一种可行的方法^[25]。不同硝酸盐污染源的氮、氧同位素特征值具有一定范围, $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素典型值域如表 2 所示^[26],不同硝酸盐污染来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 有所重叠,借助 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素特征值能够更加

准确地判断污染来源。 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值域不是一成不变的,由于自然条件等的变化,相同成因的氮、氧同位素同位素值域都会发生变化。

表 2 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素典型值域

污染来源	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}$
大气氮沉降	-3‰~7‰	25‰~70‰
化学合成氮肥	-2‰~4‰	22‰±3‰
土壤有机氮	3‰~8‰	-5‰~5‰
粪便、生活污水	3‰~17‰	<15‰

图 3 为不同采样点硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素枯水期与丰水期特征值。由于汾河下游空间尺度较大原因,在丰水期和枯水期, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 有一个很大的变化范围。 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 7 月(丰水期)变化范围为 3.45‰~11.19‰,平均值为 6.92‰;在 12 月(枯水期)变化范围为 3.55‰~9.86‰,平均值为 6.42‰; $\delta^{15}\text{N}$ 值沿着河流流向有减小的趋势,这说明沿采样点方向硝酸盐污染源中生活污水及粪便的比例在减少,且 7 月(丰水期)的 $\delta^{15}\text{N}$ 值绝大部分高于 12 月(枯水期),这说明丰水期雨水携带较多的生活污水进入汾河下游,生活污水所占的比例更高。综合来看,在丰水期及枯水期,汾河下游 67% 以上水样硝酸盐的 δ^{15} 值高于 5‰,说明河流主要流经农业区以及城镇。 $\delta^{18}\text{O}$ 值在丰水期与枯水期的变化范围为分别为 -0.72‰~3.17‰与 -0.82‰~4.25‰,平均值分别为 1.45‰与 1.44‰;丰水期与枯水期相比较, $\delta^{18}\text{O}$ 值没有明显的规律变化,但整体 $\delta^{18}\text{O}$ 值均小于 5‰,赵城镇(M_1)、涝河口(M_4)和浍河口(M_6)这 3 个点的值均小于零,较小的 $\delta^{15}\text{N}$ 值可以确定下游水体的硝酸盐的主要污染源不是大气沉降,而是其他污染源。

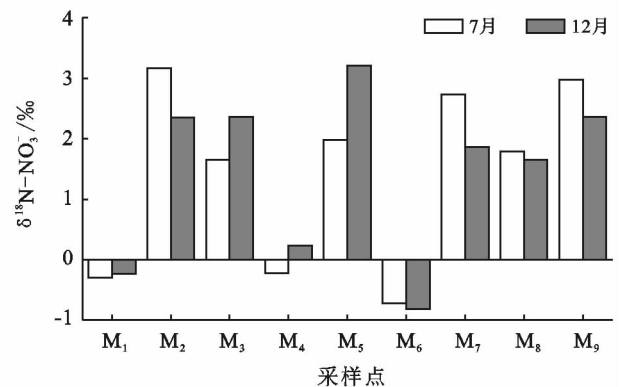
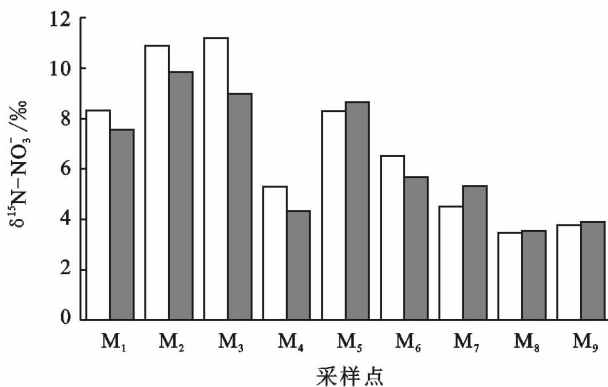


图 3 汾河下游丰、枯水期 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值

通过分析 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素与硝酸盐的关系(图 4)可知, $\delta^{15}\text{N}$ 值、 $\delta^{18}\text{O}$ 值与硝酸盐的浓度之间关系较为

复杂,没有明显的线性关系,这说明氮氧稳定同位素的值可以较好的反映硝酸盐的同位素特征。

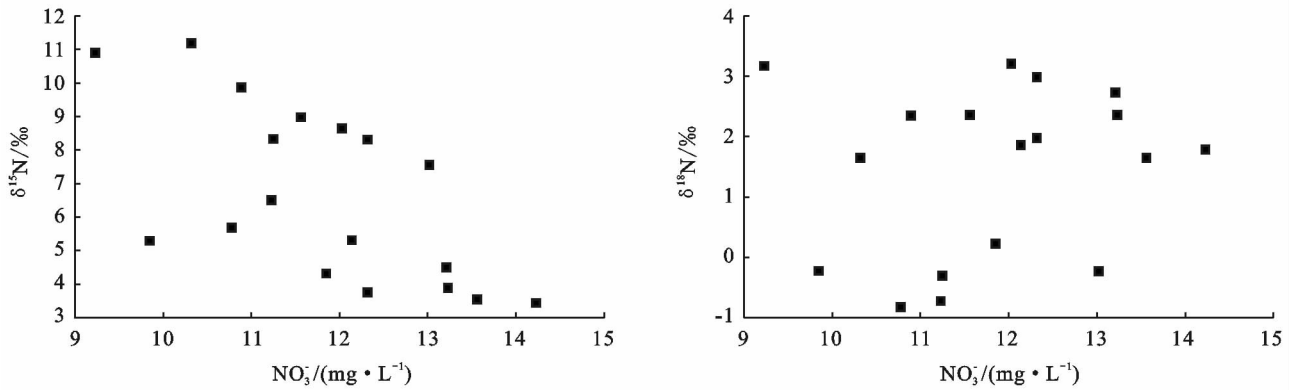


图 4 研究区 $\delta^{15}\text{N}$ 值、 $\delta^{18}\text{O}$ 值与 NO_3^- 浓度关系

由图 5 可知,丰水期与枯水期硝酸盐的污染源大致相同,但是丰水期 $\delta^{15}\text{N}$ 值相对于枯水期范围较大。汾河下游的 $\delta^{15}\text{N}$ 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,可以判定水体中硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 主要有 3 个来源:农业化肥、土壤有机氮、粪便和污水。其中 M_1, M_2, M_3, M_5 采样点位于粪便与生活污水区域内, M_8 与 M_9 分布于合成农业化肥或土壤有机氮(发生重叠)范围内,其余点分布于土壤有机氮范围内。研究表明,河流两岸土地类型、人类活动以及反硝化作用都会对水体中硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 组成产生影响^[27],因此,各个取样点硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值也有很大的区别。下游区域人类活动频繁,河流两岸分布有大量的农业耕地以及工业区,因此受到农业污染和工业污染较严重。赵城镇(M_1)周边有大量的焦化厂、矿区以及一些小型渔场,大量的工业污水、矿渣排入到河流中,洪洞(M_2)、临汾(M_3)、襄汾(M_5)采样点周边主要是居民区以及商业区较多,人口居住集中,另外郊区也有大量工厂以及农村居住点,城镇、农村生活污水无节制排放,因此,生活废水为 NO_3^- 的稳定来源,具有高 $\delta^{15}\text{N}$ 特征。河津(M_8)段开始,河道逐渐变宽,河流流速变缓,周边地形坡度较小,农业种植活动密集,河津和万荣县是两个农业大县,拥有大量的农业耕地,入黄口(M_9)处周围也含有大量的耕地,大量的农业化肥通过灌溉用水和雨水汇入河道,造成水质的污染,合成 NO_3^- 化肥成为河津段与入黄口处 NO_3^- 的稳定来源,表现出较低的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。从图 5 可以看出,枯水期与丰水期共 18 个样点,

其中 9 个点分布于粪便与污水范围内,10 个点分布于土壤有机氮范围内,4 个点分布于农业化肥范围内,土壤氮与农业化肥区域、粪便与生活污水区域分别发生了重叠。通过 $\delta^{18}\text{O}$ 特征值分析可知, $\delta^{18}\text{O}$ 特征值的分布范围不包含大气沉降与合成农业化肥,这与通过 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值所得的结论有所矛盾,需要通过污染源贡献率进一步分析。

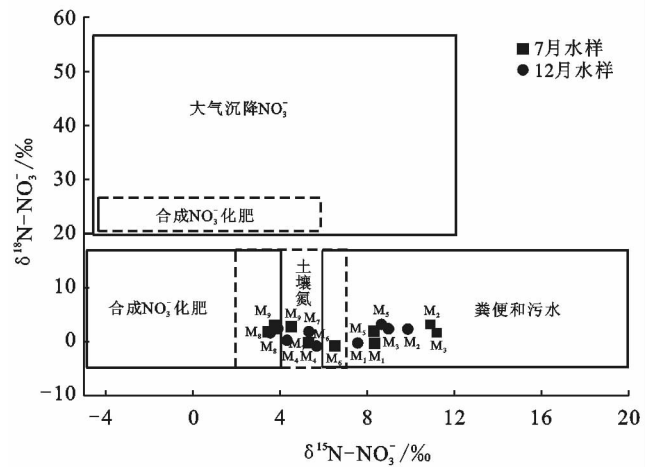


图 5 丰、枯水期汾河下游 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分布

2.3 硝酸盐污染源贡献率分析

本节以汾河河流两岸的城镇、工业区以及农业用地为前提,结合 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 分析结果,利用端元组分典型 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 组成范围(表 3),基于 IsoSource 模型定量分析汾河丰、枯水期主要污染源的排放比例。

表 3 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^[14,28]

NO_3^- 端元	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^- / \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- / \text{‰}$	学者
土壤氮	3.3 ± 1.0	1.7 ± 0.5	Xing ang liu(2015)邢萌等(2010)
化肥	0.3 ± 3.0	1.7 ± 0.5	Xing ang liu(2015)邢萌等(2010)
污水及粪便	11.3 ± 0.2	14.5 ± 1.8	Xing ang liu(2015)邢萌等(2010)

注:表中数据为平均值±标准偏差。

图 6 为不同时期汾河下游硝酸盐污染源贡献率, 贡献率结果与 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 分布结果相符。通过 IsoSource 混合模型计算可知, 丰水期与枯水期污染物的贡献率有较大差别。在 7 月 (丰水期), 汾河下游硝酸盐污染源排放占比有较大差异, 临汾段与 M_5 采样点硝酸盐污染源主要为粪便和污水, 分别占比为 58%, 40%, 72%, 58%, M_6 — M_9 段农业化肥贡献率最高, 占比分别为 45.4%, 62%, 56.6%, 56.5%, 同时在 M_2 点处农业化肥贡献率也较大, 入黄口处土壤有机氮也是主要的污染源。在 12 月 (枯水期) 所有采样点贡献率最高的都为粪便和污水, 占比为 40%~73%, 但是相比之下 M_8 , M_9 采样点农业化肥占比也较高, 占 30% 以上, 在 M_4 与入黄口处土壤有机氮贡献率也较大。

分析图 6 可知, 整体看来, 在 9 个采样点处, 80% 的土壤有机氮贡献率占比均为枯水期小于丰水期; 在临汾段采样点, 枯水、丰水期均为粪便与生活污水占比较大, 相比之下, 枯水期粪便与生活污水所占比例

更高; 不同水期贡献率在 M_6 — M_9 段有较大差别, 丰水期硝酸盐主要来源于农业化肥, 而枯水期主要来源于生活污水与粪便, 不同水期两种污染源贡献率差别很大, 为汾河下游不同水期硝酸盐污染源特征的最主要差别。造成上述现象的主要原因与不同水期的雨量与人类的活动有关, 无论丰水期还是枯水期, 人类产生的粪便与生活污水的量变化很小, 而农业活动与化肥的使用主要发生在丰水期, 且农业化肥与土壤氮进入汾河下游的途径主要为丰水期雨水的携带汇入, 因此土壤有机氮贡献率占比为枯水期小于丰水期。在 M_1 — M_5 采样点主要为城市、农村居住地, 农业用地占比较小, 因此无论丰水期还是枯水期, 粪便与生活污水占比都较大, 但是由于丰水期雨水对生活污水的稀释, 导致枯水期粪便与生活污水所占比例更高。至 M_6 — M_9 段农业种植区较多, 丰水期由于径流的加入稀释了生活用水, 但随之带来了农地的面源污染物, 雨水携带农田中的氮进入汾河下游, 因此造成丰水期与枯水期河津段污染源贡献率的差别。

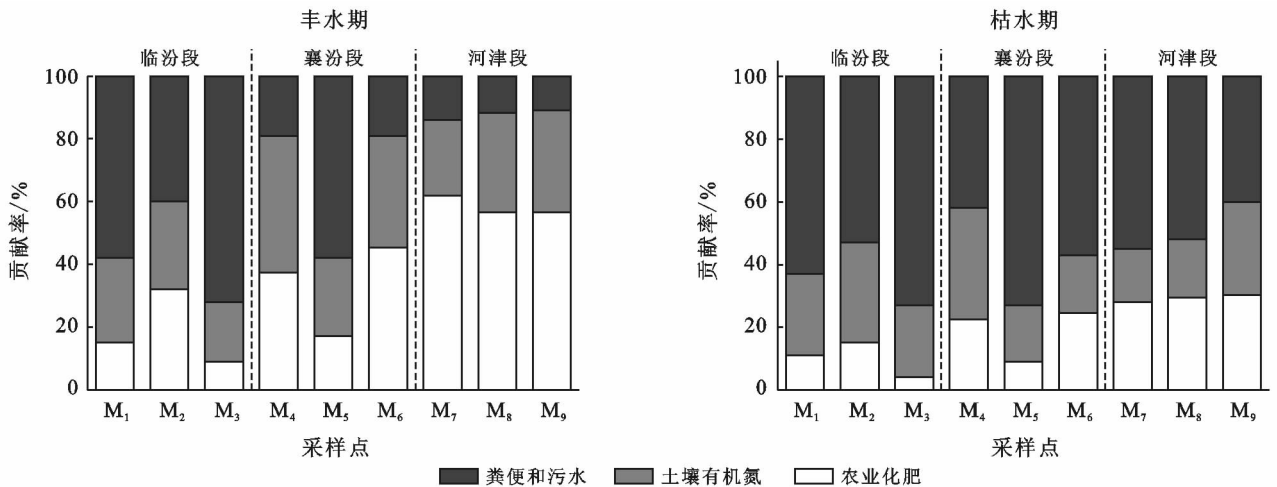


图 6 丰、枯水期汾河下游硝酸盐污染源贡献率

3 结论

(1) 汾河下游无机氮污染较为严重, 河流整体水质 V 类水标准, 在丰、枯水期, NH_4^+-N 浓度均高于 V 类水标准 2.0 mg/L, NO_2^--N 含量均高于地表水限值 (0.2 mg/L), 大部分断面的 NO_3^--N 含量均超出了国家水质标准 (10 mg/L)。

(2) 在丰水期和枯水期, 汾河下游 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的特征值变化范围较大, $\delta^{15}\text{N}$ 值变化范围为 3.45‰~11.19‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 -0.72‰~3.17‰, 硝酸盐污染源主要为农业化肥、土壤有机氮、生活污水与粪便, 硝酸盐污染源主要与汾河下游周围土地利用

类型相关, 城镇周围 (M_1 , M_2 , M_3 , M_5) 主要污染源为生活污水与粪便, M_8 与 M_9 采样点周围农业用地较多, 主要贡献源为雨水携带的合成化肥。

(3) 丰水期临汾段与 M_5 采样点硝酸盐污染源主要为粪便和污水, 分别占比为 58%, 40%, 72%, 58%, M_6 — M_9 段农业化肥贡献率最高, 占比分别为 45.4%, 62%, 56.6%, 56.5%; 枯水期所有采样点硝酸盐污染源贡献率最高的都为粪便和污水, 占比为 40%~73%。枯水期与丰水期硝酸盐污染源贡献率主要的差别在 M_6 — M_9 取样点, 丰水期主要污染物为农业化肥, 而枯水期为粪便与生活污水, 丰水期由于径流的加入稀释了生活用水, 随之带来了农业化肥中

的氮,因此丰水期农业化肥贡献率很高。其他采样点枯水期与丰水期贡献率差别不大。

【参 考 文 献】

- [1] 韩智勇,许模,刘国,等.生活垃圾填埋场地下水污染物识别与质量评价[J].中国环境科学,2015,35(9):2843-2852.
- [2] Mathieu S, Gilles B, Bernhard M, et al. Assessing nitrification and denitrification in the Seine River and Estuary using chemical and isotopic techniques [J]. *Ecosystems*, 2006,9(4):564-577.
- [3] Liu J, Jiang L H, Zhang C J, et al. Nitrate-nitrogen contamination in groundwater: Spatiotemporal variation and driving factors under cropland in Shandong Province, China[J]. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2017,82(1):012059.
- [4] 马广文,王圣瑞,王业耀,等.鄱阳湖流域面源污染负荷模拟与氮和磷时空分布特征[J].环境科学学报,2015,35(5):1285-1291.
- [5] 肖满成.巢湖水体中氮磷营养盐时空分布特征研究[D].安徽 芜湖:安徽师范大学,2015.
- [6] 蔡莹,杨旭,万鲁河,等.北方寒冷地区冻融期河岸缓冲区土地利用结构对河流水质的影响[J].环境科学学报,2019,39(3):679-687.
- [7] 项颂,庞燕,窦嘉顺,等.不同时空尺度下土地利用对洱海入湖河流水质的影响[J].生态学报,2018,38(3):876-885.
- [8] Liu Congqiang, Li Siliang, Lang Yunchao, et al. Using delta ^{15}N -and delta ^{18}O values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, Southwest China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 (22): 6928-6933.
- [9] 鲁垠涛,刘芳,姚宏,等.北京密云水库小流域地下水硝酸盐污染来源示踪[J].环境化学,2016,35(1):180-188.
- [10] Costanzo S D, O'Donohue M J, Dennison W C, et al. A new approach for detecting and mapping sewage impacts[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001,42(2):149-156.
- [11] Vander Zanden M J, Vadeboncoeur Y, Diebel M W, et al. Primary consumer stable nitrogen isotopes as indicators of nutrient source[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005,39(19):7509-7515.
- [12] 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.
- [13] Widory D, Kloppmann W, Chery L, et al. Nitrate in groundwater, an isotope multi-tracer approach [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2004,72(1/4):165-188.
- [14] 邢萌,刘卫国.汾河、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,2016,7(1):27-36.
- [15] 孟志龙,杨永刚,秦作栋.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.
- [16] 张妍,张秋英,李发东,等.基于稳定同位素和贝叶斯模型的引黄灌区地下水硝酸盐污染源解析[J].中国生态农业学报,2019,27(3):484-493.
- [17] 彭聪,潘晓东,焦友军,等.多种同位素手段的硝酸盐污染源解析:以会仙湿地为例[J].环境科学,2018,39(12):124-131.
- [18] 邢肖鹏,薛鹏松,冯民权.运城段河流水质评价[J].水土保持通报,2011,31(2):142-145.
- [19] 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.
- [20] Iii J B H, Ferguson J M. Estimating the diets of animals using stable isotopes and a comprehensive bayesian mixing model[J]. *Plos One*, 2012,7(1):e28478.
- [21] 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.
- [22] 王鹏,齐述华,袁瑞强.赣江流域土地利用方式对无机氮的影响[J].环境科学学报,2015,35(3):826-835.
- [23] Chen Fajin, Li Xuehui, Jia Guodong. The application of nitrogen and oxygen isotopes in the study of nitrate in rivers[J]. *Advances in Earth Science*, 2007,22(12):1251-1257.
- [24] 孙明辉.水体硝态氮稳定同位素分析方法研究[D].山东 青岛:中国海洋大学,2008.
- [25] 吴文欢,何小娟,苏跃龙,等.基于氮氧稳定同位素识别水体氮源的研究进展[J].环境科学与技术,2016,39(08):77-84.
- [26] 徐志伟,张心昱,于贵瑞,等.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,2014,35(8):3230-3238.
- [27] 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.
- [28] 邢萌,刘卫国,胡婧.汾河、涝河河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪[J].环境科学,2010,31(10):2305-2310.